1882

Malosse





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES)

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LIQUIDES

ET LEUR

APPLICATION A L'ANALYSE

PAR

Théodore MALOSSE

Pharmacien supérieur
Licencié ès-sciences physiques
Lauréat de l'École (1er prix, médaille d'or)
Chevalier du Medjidié
Chargé d'agrégation à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier



MONTPELLIER
IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1882

CONCOURS D'AGRÉGATION

Sciences physiques

JUGES TITULAIRES

MM. BERTHELOT, *président*.
TROOST.
BOUIS.
LEROUX.
RICHE.
JUNGFLEISCH.
SCHLAGDENHAUFFEN.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. BOURGOIN
BOUCHARDAT.
PRUNIER.
QUESNEVILLE.

CANDIDATS

MM. HELD.
MALOSSE.
MASSOL.
MOISSAN.
VILLIERS.

INTRODUCTION.

La matière en mouvement, voilà la conception synthétique de l'univers qui se dégage de nos connaissances actuelles!

Il y a dans la nature une quantité immuable d'atomes matériels animés de vitesse et qui se groupent en systèmes pour former des atomes chimiques, des molécules et des corps. Chacun de ces atomes et de ces systèmes, en raison de sa masse et de sa vitesse possède une énergie. De l'échange de mouvement entre les différentes masses, il naît des forces (1) qui, agissant le long de certains chemins, servent d'intermédiaires pour les transformations de l'énergie.

Les forces sont transitoires, l'énergie est impérissable. L'énergie totale d'un système isolé, et en général de l'univers est invariable, et toujours égale à la somme de l'énergie cynétique et de l'énergie potentielle qui, en variant sans cesse dans leur proportion relative, produisent la variété des phénomènes naturels.

Parmi les diverses formes que revêt l'énergie, la forme radiante,

(1) Les forces sont exprimables en kilogrammes, l'énergie en kilogrammètres.

ou énergie de vibration de l'éther, joue dans la nature un rôle immense, dont le résultat final est l'égalisation de toute différence de température, l'extinction de tout mouvement différentiel, la diffusion universelle et uniforme de l'énergie.

C'est sous la forme d'énergie radiante que nous arrive l'énergie cosmique, source de toutes les énergies dont nous disposons, origine de notre empire sur la matière.

Des atomes de l'éther aux atomes pondérables et des atomes pondérables aux atomes de l'éther, la transmission réciproque de l'énergie est incessante. Dans le premier cas, directement ou non, l'énergie radiante se transforme en énergie calorifique, énergie chimique, énergie électrique, énergie de mouvement visible, énergie de position; dans le second, l'énergie calorifique, terme plus ou moins immédiat mais fatal de toutes les autres, redevient radiante et fait retour à l'éther qui continue son rôle de régulateur universel.

L'énergie calorifique d'un corps dépend de sa température absolue; il en est de même de l'énergie transmise à l'éther. Si la température absolue s'élève, deux effets simultanés se superposent: de nouvelles vibrations de période de plus en plus courtes s'ajoutent à celles déjà existantes, et l'amplitude de toutes augmente suivant une certaine fonction de la longueur d'onde et de l'accroissement de température.

L'énergie radiante de période de vibration convenable est susceptible d'impressionner la rétine des animaux. La sensation physiologique perçue constitue la ***lumière***. Pour l'œil humain, les

vibrations *lumineuses* ont une longueur d'onde compris environ entre 706 et 355 millionièmes de millimètres. Leur échelle embrasse donc l'intervalle d'un octave.

La lumière ne possède qu'une existence subjective; objectivement, il n'y a que de l'énergie radiante.

Les *propriétés optiques* des corps consistent dans les modifications que la matière pondérable fait subir à l'énergie radiante *lumineuse*.

L'état d'agrégation de la matière pondérable, bien que devant influer sur la densité de l'éther interposé, ne se traduit pas par une différenciation essentielle dans les propriétés optiques. Les lois générales de l'optique sont indépendantes de l'état physique des corps. Toutefois, dans le domaine de l'application, l'état liquide peut particulièrement se prêter à des méthodes spéciales d'analyse optique.

J'ai divisé mon sujet en deux parties. Dans la première, après quelques généralités sur les propriétés optiques des liquides, j'examine, dans autant de chapitres distincts, celles de ces propriétés dont l'analyse peut tirer partie. Dans la seconde, je traite, dans un ordre analogue, de l'application analytique de ces propriétés.

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LIQUIDES

GÉNÉRALITÉS

Les propriétés optiques des liquides sont celles des milieux *isotropes* en général.

Le mouvement lumineux s'y propage sous forme d'ondes sphériques concentriques, avec une vitesse variable d'un milieu à un autre, mais constante pour un même milieu et égale à la racine carrée du rapport de l'élasticité à la densité de l'éther dans ce milieu.

Une onde lumineuse qui rencontre la surface de séparation de deux milieux diaphanes différents engendre deux autres ondes: l'une, dite *réfléchie*, revient dans le premier milieu ; l'autre, dite *réfractée*, pénètre dans le deuxième.

La vibration réfléchie conserve sa période et sa longueur d'onde ; l'onde réfléchie se propage avec la même vitesse que l'onde incidente; leurs directions sont dans un même plan avec la normale à la surface au point d'incidence et font avec cette normale des angles égaux. La réflexion est *spéculaire* sur les surfaces polies, *diffuse* sur les surfaces rugueuses. Suivant qu'une onde lumineuse s'est réfléchie en dedans ou en dehors d'un milieu dense, sa vitesse d'oscillation est positive ou négative; dans les deux cas, les mouvements vibratoires ont une direction contraire. On exprime souvent ce fait en disant que la réflexion dans le milieu plus réfringent s'accomplit sans changement de phase et que la réflexion dans le milieu moins réfringent occasionne un perte de $\frac{\lambda}{2}$

La vibration réfractée conserve sa période, mais éprouve une variation dans sa longueur d'onde; la vitesse de propagation

de l'onde réfractée est donc différente de celle de l'onde incidente; leurs directions sont dans un même plan avec la normale à la surface au point d'incidence et font avec cette normale des angles dont le rapport des sinus est égal au rapport des vitesses de propagation ou, ce qui revient au même, au rapport des longueurs d'onde dans le premier et dans le deuxième milieu. Ce rapport invariable pour deux mêmes milieux, constitue leur *indice de réfraction relatif*. D'ordinaire, on prend les indices relativement à l'air; pour transformer ceux-ci en indices *absolus*, c'est-à-dire en indices relatifs à l'éther libre, ou, comme on dit, au vide, il suffit de les multiplier par l'indice absolu de l'air, = 1,000294, nombre peu différent de l'unité.

Si le deuxième milieu propage la vibration lumineuse plus lentement que le premier, l'onde peut toujours y pénétrer; l'angle d'incidence variant alors de 0° à 90°, l'angle de réfraction croît simultanément depuis zéro jusqu'à un maximum qui constitue l'*angle limite*. Mais si le deuxième milieu propage la vibration lumineuse plus rapidement que le premier, l'émergence n'est possible que si l'angle d'incidence ne dépasse pas l'angle limite; au-delà, il y a *réflexion totale*. L'angle limite est lié à l'indice n par la relation

$$sin. \, l = \frac{1}{n}$$

La *déviation* que l'onde réfractée éprouve dans sa direction, égale à la différence entre l'angle d'incidence et l'angle de réfraction, croît en même temps que celui-ci, mais plus rapidement; elle reste comprise entre zéro et le complément de l'angle limite.

Dans l'éther libre (espaces planétaires) et approximativement dans notre atmosphère, la vitesse de propagation des vibrations lumineuses est indépendante de leur période; en d'autres

termes, la longueur de l'onde est proportionnelle à la durée de la vibration, d'où

$$V = \frac{\lambda}{T} = const.$$

Mais en pénétrant du vide dans les milieux pondérables, ou d'un milieu diaphane dans un autre plus réfringent, les vibrations de périodes différentes éprouvent dans leurs longueurs d'onde des raccourcissements relativement d'autant plus considérables qu'elles sont elles-mêmes plus rapides; la vitesse de propagation est donc d'autant plus faible que la vitesse de vibration est plus grande et chaque vibration se trouve d'autant plus déviée que sa longueur d'onde est plus courte (1) ; de là résulte le phénomène de la *dispersion* par réfraction, dite aussi *dispersion prismatique*, à cause du moyen usité pour la produire. On appelle *spectres* les images fournies par la dispersion de la lumière.

Suivant Cauchy, l'indice de réfraction pour une vibration de période déterminée est lié à la longueur d'onde par la relation

$$n_\lambda = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\lambda^2} + \frac{\alpha_3}{\lambda^4} + \ldots.$$

La lumière qui pénètre dans notre œil est déjà modifiée, le plus souvent par réflexion à la surface des corps opaques ou par transmission à travers les milieux diaphanes : des radiations simples ont été absorbées, et la lumière, réfléchie ou transmise, a une composition différente de celle de la lumière incidente. Blanche avant, elle est colorée après.

Les divers milieux colorés absorbent différemment les diverses radiations ; il n'en existe pas d'absolument transparent.

(1) Un certain nombre de substances ne séparent pas les radiations suivant l'ordre des longueurs d'onde ; elles produisent une dispersion anomale.

Les spectres d'absorption que l'on pourrait justement appeler spectres *résiduels*, sont caractérisés par la présence de bandes obscures à contours estompés ou *ombres*, qui, occupant la place de groupes de radiations éteintes par le milieu absorbant, les sillonnent parallèlement aux raies de Fraunhofer.

A cette catégorie de spectres appartiennent aussi bien ceux qui résultent de la dispersion de la lumière modifiée per diffusion à la surface des corps et qui n'est exclusivement composée que du résidu de la lumière blanche qui a échappé à l'absorption superficielle, que ceux qui résultent de la dispersion des radiations qui ont subi une absorption élective ~~ou~~ en traversant des milieux colorés.

Le spectre solaire lui-même est un spectre d'absorption.

L'énergie d'une vibration est proportionnelle au carré de son amplitude et à sa durée :

$$I = \frac{1}{4} ma^2 T$$

L'énergie totale d'une source de radiations est :

$$\Sigma \frac{ma^2 T}{4}$$

Quand la température de la source s'élève, deux effets se produisent simultanément. De nouvelles radiations de période de plus en plus courte s'ajoutent, et l'amplitude de vibration de chaque radiation augmente suivant une certaine fonction de la longueur d'onde et de l'accroissement de température. Les rayons rouges apparaissent d'abord (de 550° environ à 720°) ; puis à ceux-ci viennent s'ajouter des rayons jaunes, verts et bleus ; à 780°, le spectre fourni par le corps incandes-

cent s'étend jusqu'au violet; il est complet vers 1160°, c'est-à-dire au rouge blanc. Il est *continu* (1).

La partie de l'énergie radiante qui, à la rencontre d'un milieu pondérable, n'est ni réfléchie, ni transmise, est *absorbée*, ou plutôt convertie en d'autres formes d'énergie:

1° Le plus souvent l'énergie radiante est convertie en énergie calorifique et le milieu absorbant s'échauffe (2);

2° D'autres fois elle se change en énergie chimique potentielle qui, devenant tôt ou tard actuelle, se manifeste par les phénomènes les plus divers;

3° Enfin, l'énergie radiante, transformée par le milieu pondérable, fait retour à l'éther sous la forme de vibrations de périodicité différente; il en résulte les phénomènes de *Calorescence*, lorsque la durée de la vibration est diminuée, et les phénomènes de *fluorescence* ou de *phosphorescence*, lorsque, au contraire, la durée de la vibration est accrue.

Entre la fluorescence et la phosphorescence il n'y a pas de

(1) Les spectres des gaz et des vapeurs sont généralement des *spectre de lignes*. — Les spectres d'une perle de terbine ou de didyme, chauffée dans la flamme du chalumeau, sont *discontinus*.

(2) Les conditions atomiques et moléculaires dans lesquelles se trouvent les milieux pondérables, interviennent sans doute dans les modes de transformation de l'énergie radiante; mais ce n'est pas à dire pour cela qu'il faille distinguer, par exemple, un *spectre calorifique*, un *spectre lumineux*, un *spectre chimique*. Objectivement, il n'y a que de l'énergie radiante, constituée par des vibrations de périodes et d'amplitudes d'une diversité infinie, et susceptible de transformations en rapport avec les circonstances ambiantes (échauffement des écrans thermométriques, sensations physiologiques, actions chimiques, etc.).

différence essentielle ; la fluorescence n'est qu'une phosphorescence de très-courte durée.

Lorsque des ondes lumineuses, émanées d'une même source, se rencontrent, il y a *interférence* au point d'entrecroisement. L'atome d'éther, sollicité simultanément par les deux vitesses:

$$v = a \; sin \; 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda} \right),$$

$$v' = a' \; sin \; 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x'}{\lambda} \right),$$

prend la vitesse résultante:

$$V = A \; sin \; 2\pi \left(\frac{t}{T} - \varphi \right)$$

La vibration finale conserve la même période T, mais présente une phase φ et une intensité A différentes.

La phase et l'intensité se calculent par les formules:

$$Tg. \, 2\pi\varphi = \frac{a \; sin \; 2\pi \frac{x}{\lambda} + a' \; sin \; 2\pi \frac{x'}{\lambda}}{a \; cos \; 2\pi \frac{x}{\lambda} + a' \; cos \; 2\pi \frac{x'}{\lambda}}$$

$$A^2 = a^2 + a'^2 + 2 aa' \; cos \, 2\pi \frac{x - x'}{\lambda}$$

L'intensité est maximum:

$$A^2 = (a + a')^2$$

Si. . . . . $x - x' = m\frac{\lambda}{2}$;

Minimum :

$$A^2 = (a - a')^2$$

Si. . . . . $x - x' = (2m + 1)\frac{\lambda}{2}$

Intermédiaire :

$$A^2 = a^2 + a'^2$$

Si . . . . $x - x' = (2m+1)\frac{\lambda}{4}$

L'interférence, par laquelle la lumière peut s'éteindre d'elle-même, réalise les conditions de la production de la couleur : extinction de certaines vibrations élémentaires, les autres continuant à briller. Le phénomène est entièrement dû à la différence entre les longueurs d'onde des vibrations superposées. On l'observe nettement dans la classe des phénomènes désignés sous le nom de *couleurs des lames minces.*

La lumière réfléchie par la lame se compose de deux systèmes d'ondes: l'un a été renvoyé par la première face, l'autre a été réfléchi par la seconde et a ainsi éprouvé deux réfractions. Si l'épaisseur de la lame est suffisante, les deux systèmes d'onde interfèrent l'un avec l'autre, produisent, suivant le cas, un accroissement ou un affaiblissement d'intensité.

L'épaisseur nécessaire est, pour une augmentation de lumière,

$$d = \frac{(2m-1)\lambda}{4n. \cos r}$$

pour une diminution,

$$d' = \frac{(2m-2)\lambda}{4n. \cos r.}$$

avec une lumière monochromatique.

Si la lame est à faces parallèles, l'interférence des ondes n'a d'autre effet que d'accroître ou de diminuer l'intensité de la lumière réfléchie.

Si la lame est à faces inclinées, à partir du sommet de l'angle dièdre excessivement aigu que ces faces forment, où l'épaisseur étant nulle, il y a obscurité, on rencontre à des distances constantes, des bandes obscures parallèles, entre lesquelles se placent des maxima séparés par des intervalles égaux.

La distance B de deux minima ou de deux maxima consécutifs s'exprime, en fonction de l'angle α des deux faces de la lame, par

$$B = \frac{\lambda}{2n \cos r . \operatorname{tg} \alpha}$$

Si l'épaisseur de la lamelle varie d'une manière régulière et continue à partir d'un point en rayonnant dans toutes les directions, les points pour lesquels l'interférence s'opère dans des conditions identiques se trouvent disposés symétriquement autour d'un centre ; il en résulte la formation d'anneaux circulaires alternativement brillants et sombres.

La relation entre les diamètres $2r$ des anneaux et les épaisseurs d correspondantes est

$$r = \sqrt{2dR}$$

R étant le rayon de la sphère à laquelle appartient la lentille employée.

Avec la lumière blanche se manifestent des couleurs ; car la longueur d'onde étant différente pour chaque couleur, toutes les couleurs ne peuvent pas se trouver en même temps soit renforcées, soit affaiblies ou éteintes.

Dans ce cas, une lame à faces planes parallèles donne une coloration uniforme qui dépend de son épaisseur ; une lame à faces inclinées produit des franges irisées, qui deviennent des anneaux *(anneaux colorés de Newton)* lorsque l'épaisseur de la lamelle croît uniformément dans toutes les directions autour d'un centre.

Les lames minces donnent également lieu à des couleurs d'interférence dans la lumière transmise. Les phénomènes sont analogues, sauf que les couleurs transmises sont complémentaires des couleurs réfléchies et qu'elles présentent une intensité moindre, de sorte qu'il y a moins de différence entre les maxima et les minima.

Le mouvement vibratoire envoyé par un point lumineux en un point quelconque de l'espace est, à chaque instant, la résultante de tous les mouvements vibratoires qui sont envoyés au même point par les divers éléments d'une onde antécédente quelconque, chacun de ces éléments étant considéré comme un centre particulier de vibration.

On explique la *propagation rectiligne de la lumière* en supposant la surface de l'onde divisée, de part et d'autre, du pôle du point éclairé en une série d'arcs élémentaires dont les distances respectives à ce dernier point diffèrent de $\frac{\lambda}{2}$ d'un arc au suivant. Les vibrations émanées des différents arcs se neutralisent deux à deux, excepté pour l'arc polaire qui, en raison de son étendue plus considérable, n'a pas toute sa lumière détruite par l'interférence avec celle émanée des arcs adjacents. Le point éclairé ne reçoit ainsi de la lumière que dans la direction de son pôle.

Il en est autrement quand une portion de l'onde est arrêtée dans sa marche par un corps opaque. Dans ce cas, un point de l'espace situé dans la lumière (non loin de l'ombre géométrique) reçoit un éclairement maxima ou minima, selon que l'écran laisse à découvert, à partir du pôle, un nombre impair ou pair d'arcs élémentaires. De là, l'apparition, sur un écran convenablement disposé en arrière du corps opaque, dans la région voisine de l'ombre géométrique, d'une série de franges alternativement obscures et brillantes. Dans l'espace que devrait occuper l'ombre géométrique, la surface de l'écran est illuminée avec une intensité graduellement décroissante jusqu'à une faible distance où tout éclairement cesse.

Avec la lumière blanche, les franges sont naturellement irisées.

Des ondes émanées d'une source linéaire (1) rencontrant une fente étroite parallèle à la source, ne poursuivent pas seulement leur course directe, après l'avoir traversée ; elles divergent en outre à droite et à gauche, tendant à mettre en mouvement la masse entière de l'éther au-delà de la fente.

L'intensité de l'éclairement en un point de l'espace résulte de l'interférence des vibrations émanées des divers points de la fente.

Admettons que la source étant suffisamment éloignée, les atomes d'éther situés dans l'ouverture aient la même phase de vibration. Recevons le mouvement lumineux sur un écran placé à une distance en comparaison de laquelle la largeur de la fente soit négligeable ; l'intensité de l'éclairement aux divers points de l'écran dépendra des conditions dans lesquelles les faisceaux de radiations parallèles limitées par les bords de la fente se renforceront ou s'éteindront entre eux.

Or, les ondes partielles dont la direction commune est normale à la fente arrivent à l'écran sans différence de marche et elles ne donnent pas de réduction sensible de lumière par interférence ; mais celles dont la direction diverge d'un certain angle α, sont en retard les unes sur les autres, d'une quantité qui dépend de cet angle, et de ce retard résultent des maxima et des minima alternatifs à gauche et à droite de la bande centrale brillante. Si d représente la différence de marche entre les ondes partielles issues des bords de la fente, la condition pour les maxima est :

$$d = (2m - 1)\frac{\lambda}{2}$$

et pour les minima :

$$d = 2m\frac{\lambda}{2};$$

(1) La source lumineuse doit être un point physique ou une ligne fine, autrement les ondes issues des différents points de la surface s'obscurcissent et se neutralisent l'une et l'autre.

en remarquant que, si s désigne la largeur de la fente,

$$d = 2s.\sin\alpha,$$

la condition des maxima devient :

$$\sin\alpha = \frac{2m-1}{2}\frac{\lambda}{s}$$

et celle des minima :

$$\sin\alpha = m\frac{\lambda}{s}.$$

Avec la lumière blanche, les minima et les maxima occupant des places différentes pour des longueurs d'ondes différentes, l'obscurité n'a lieu nulle part. La frange centrale est blanche; dans les franges latérales, les couleurs se succèdent comme dans les anneaux de Newton.

Quant au lieu d'une fente, la lumière traverse deux ou plusieurs ouvertures égales, très-petites et très-rapprochées, le phénomène ne subit pas de modification essentielle ; mais l'image de diffraction est alors sillonnée par un grand nombre de bandes obscures.

Les maxima occupent des positions déterminées par

$$\sin\alpha = m\frac{\lambda}{b},$$

b désignant la distance entre les milieux de deux fentes voisines.

Ils deviennent de plus en plus étroits, à mesure que le nombre des fentes augmente, parce que les minima voisins se rapprochent de plus en plus.

Ils deviennent de plus en plus brillants, parce que leur intensité croît comme le carré du nombre des ouvertures.

Les minima se montrent de plus en plus nombreux et finissent par envahir les intervalles des maxima; ces intervalles paraissent alors obscurs.

Si b et s ne sont pas dans un rapport rationnel, l'influence

de la diffraction produite par chaque ouverture en particulier disparaît. La position des maxima ne dépend alors que de b mais nullement de s.

La lumière blanche donne naturellement des franges irisées, ou spectres de diffraction.

Les vibrations lumineuses sont *transversales*, c'est-à-dire normales à la direction de propagation des ondes (1). La forme générale des trajectoires des atomes éthérés est *elliptique*. Dans la lumière *naturelle*, la direction et le rapport des axes de l'ellipse varient continuellement; dans la lumière *polarisée*, ils sont fixes. Suivant le rapport des axes, la polarisation est *elliptique*, *circulaire*, *rectiligne*. La polarisation peut, d'ailleurs, être *totale* ou *partielle*.

La vibration qui constitue la lumière naturelle est décomposable, soit en deux vibrations rectilignes, rectangulaires, égales et indépendantes, soit en deux vibrations elliptiques, inverses, soit en deux vibrations circulaires, égales et inverses.

Réciproquement, on obtient un rayon qui joue absolument le rôle d'un rayon naturel, en superposant des vibrations rectilignes s'exécutant en tous sens ou en faisant varier très-rapidement soit le plan de vibration d'un rayon polarisé rectilignement, soit la direction seule, ou à la fois la direction et le rapport des axes des trajectoires elliptiques d'un rayon polarisé elliptiquement.

En général, la lumière se polarise, en proportion plus ou moins grande, toutes les fois qu'elle se réfléchit.

Pour un angle d'incidence déterminé, les rayons réfléchis sont rectilignement polarisés; leur plan de vibration est normal

(1) Les vibrations *longitudinales* de l'éther servent vraisemblablement à propager l'induction magnétique.

au plan d'incidence. Cet angle, appelé *angle de polarisation*, varie suivant la substance et suivant la période de vibration. Pour une substance donnée, il est lié à l'indice (et par suite à la longueur d'onde) par la relation

$$tg\,p. = n.$$

Si le milieu est diaphane, le rayon réfléchi et le rayon réfracté sont alors perpendiculaires l'un à l'autre.

Le rayon réfracté sous l'angle de polarisation est aussi rectilignement polarisé, du moins partiellement. Son plan de vibration est le plan d'incidence.

Le rayon réfléchi et le rayon réfracté renferment la même quantité de lumière polarisée.

La vibration d'un rayon rectilignement polarisé qui subit la réflexion totale engendre deux composantes rectangulaires, dont le rapport des intensités dépend de l'angle que fait cette vibration avec le plan de réflexion. Ces deux composantes sont de phases différentes. La différence dépend de la nature du milieu et de l'angle d'incidence. Le résultat est une polarisation elliptique.

La différence de phase que la réflexion totale détermine entre les deux portions du faisceau réfléchi, nulle pour une incidence égale à l'angle limite ou à 90°, varie, entre ces deux termes, d'une manière continue en passant par un maximum. Les intensités des deux composantes rectangulaires de la vibration initiale sont égales lorsque cette vibration fait avec le plan de réflexion un angle de 45°.

La *réflexion métallique* est très-analogue à la réflexion totale; elle change la polarisation rectiligne en polarisation elliptique, et, dans certaines circonstances même, en polarisation circulaire.

Le phénomène résulte encore de la décomposition de la vibra-

tion primitive en deux composantes rectangulaires, l'une parallèle, l'autre normale au plan d'incidence. Les caractères de la vibration elliptique résultante dépendent du rapport des intensités et de la différence de phase des deux composantes ; ceux-ci varient avec l'azimut de la surface métallique et avec son inclinaison par rapport aux rayons incidents.

En choisissant, pour chaque métal, l'*incidence principale* (celle qui occasionne une différence de phase égale à $\frac{\lambda}{4}$; pour le mercure : 78°) et en même temps l'azimut qui rend égales les intensités des deux composantes (pour le mercure : 26°), on obtient la polarisation circulaire.

Une deuxième réflexion semblable sur une surface métallique parallèle à la première régénère la polarisation rectiligne.

Certaines substances, dites actives, jouissent de la propriété de faire tourner, à droite ou à gauche, le plan de vibration d'un rayon lumineux rectilignement polarisé qui les traverse.

On explique ce fait par l'hypothèse d'une décomposition de la vibration rectiligne ou deux vibrations circulaires d'égale intensité et d'égale période, mais de sens inverse et d'inégale vitesse de transmission.

Si la vibration circulaire droite se propage plus rapidement que la gauche, la rotation du plan de vibration a lieu à droite; la substance est *dextrogyre*. Elle est *lévogyre* dans le cas contraire.

La déviation est proportionnelle à l'épaisseur traversée, et, dans le cas de dissolution, à la quantité de substance active dissoute ; elle est à peu près en raison inverse du carré de la longueur d'onde; elle dépend de la nature de la substance.

Les milieux transparents inactifs, placés entre les pôles d'un fort aimant ou dans l'intérieur d'une bobine parcourue par

un courant puissant, acquièrent temporairement le pouvoir rotatoire.

Les milieux *isotropes* peuvent, dans certaines conditions, devenir *anisotropes*. Dans ceux-ci la surface d'élasticité présente en général la forme d'un ellipsoïde à trois axes inégaux; la surface de l'onde est un ellipsoïde inverse, le grand axe de la première surface correspondant au petit axe de la seconde, et réciproquement. S'il arrive que deux des axes d'élasticité soient égaux, la surface de l'onde devient un ellipsoïde à deux axes (1).

Dans ce cas particulier, la densité et l'élasticité de l'éther sont les mêmes dans toutes les directions normales à *l'axe optique*. La propagation des vibrations, suivant cet axe, se fait comme dans les milieux isotropes. Mais l'élasticité le long de l'axe est différente de l'élasticité à angle droit avec l'axe; si donc des ondes traversent le milieu dans une direction autre que suivant l'axe, les vibrations donnent deux systèmes de composantes qui se propagent avec des vitesses différentes: *la double réfraction* est la conséquence nécessaire de ce partage. Les deux rayons résultants sont polarisés dans des azimuts rectangulaires: *l'extraordinaire* vibre dans la *section principale;* sa vitesse de transmission varie suivant l'angle qu'il fait avec l'axe optique, il engendre une onde ellipsoïdale; *l'ordinaire* vibre dans la *section perpendiculaire;* sa vitesse de transmission est constante; il engendre une onde sphérique. Le milieu est dit *positif* ou *négatif*, suivant que le grand axe d'élasticité est parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique. Dans le premier cas, la sphère enveloppe l'ellipsoïde; dans le second, l'ellipsoïde enveloppe la sphère.

(1) Si les trois axes d'élasticité sont égaux, la surface de l'onde devient sphérique. Les milieux isotropes rentrent ainsi dans les milieux anisotropes comme cas particulier.

Un milieu anisotrope interposé entre un polariseur et un analyseur tournés à l'extinction, fait reparaître la lumière par suite de la décomposition qu'il fait subir à la vibration incidente. Il en résulte des phénomènes de *polarisation chromatique* dont l'aspect varie suivant l'épaisseur de la couche traversée, suivant l'orientation de son axe par rapport à la direction des rayons incidents, qui, eux-mêmes, peuvent être divergents ou parallèles, suivant que la lumière employée est simple ou composée, etc.

Les liquides, agités très-rapidement ou soumis à l'induction électrique, deviennent biréfringents.

Rendus biréfringents par la déformation électrique, ils se comportent comme des cristaux uniaxes; leur axe est la ligne de déformation électrique.

Il s'agit là, dit M. J. Kerr, d'une propriété démontrée dans des cas si nombreux et si divers, qu'on peut la considérer comme une propriété générale de la matière. Les quelques rares exceptions observées s'expliquent par l'intervention d'effets étrangers masquant l'action électro-optique, par exemple, l'action perturbatrice des courants résultant des différences de température.

CHAPITRE PREMIER

INDICES DE RÉFRACTION

Dispersion. — On ne saurait parler d'indice de réfraction, pour une substance, sans spécifier la vibration correspondante. Il y a, en effet, autant d'indices que de vibrations de périodicité différente, c'est-à-dire une infinité.

Généralement, l'indice de réfraction augmente quand la longueur d'onde diminue.

Nous avons donné précédemment la formule de dispersion de Cauchy.

La dispersion totale produite par un prisme se mesure par la différence des indices relatifs à la raie H et à la raie B de Fraunhofer.

Les dispersions partielles varient suivant les régions du spectre.

Les rapports de dispersion partielle de deux substances dépendent des raies que l'on compare.

Nous donnons dans le tableau suivant ces rapports pour l'eau et l'essence de térébenthine comparées au flintglas.

SUBSTANCES	$\frac{C-B}{C'-B'}$	$\frac{D-C}{D'-C'}$	$\frac{E-D}{E'-D'}$	$\frac{F-E}{F'-E'}$	$\frac{G-F}{G'-F'}$	$\frac{H-G}{H'-G'}$
Flint et eau.	2 486	2.871	3.073	3.193	3 640	3.726
— et essence de térébenthine. . .	1.868	1.844	1.883	1.843	1.861	1.899

On voit que les rapports des dispersions partielles pour diverses régions du spectre sont très-différents. Pour l'eau et le flint, ces rapports varient de 2,486 à 3,726; pour l'essence de térébenthine et le flint, les variations proportionnellement moindres, sont comprises entre 1,843 et 1,899.

Les indices de réfraction relatifs aux principales raies ont été soigneusement déterminés, pour un grand nombre de liquides, par plusieurs physiciens, notamment M. Baden-Powel (1), MM. Gladstone et Dale (2).

Certaines substances manifestent une *dispersion anomale*, c'est-à-dire, ne devient pas les radiations simples suivant l'ordre des longueurs d'onde.

M. Leroux (3) avait déjà remarqué que la vapeur d'iode réfracte plus fortement le rouge que le violet, lorsqu'en 1870, M. C. Christiansen (4) observa une anomalie de ce genre dans une dissolution alcoolique de fuchsine; le violet était le moins dévié, le jaune l'était le plus, le rouge se plaçait entre les deux; le vert et le bleu étaient absorbés; l'aspect du spectre observé était celui d'un spectre normal dont on aurait juxtaposé les deux extrémités et supprimé la partie verte.

Pour mieux montrer l'anomalie de la dispersion, nous donnons un tableau des indices des principales raies de Fraunhofer pour diverses concentrations.

(1) *Pogg. ann.* Bd. LXIX, s. 110.
(2) *Chem. Soc.* J. (2) III, 108.
(3) Compt.-rend. 1862.
(4) *Pogg. ann.* CXLIII, 250-259.

RAIES	INDICES DE RÉFRACTION D'UNE SOLUTION DE FUCHSINE A				
	18, 8 °/₀	17 °/₀	8 °/₀	2, 5 °/₀	0 °/₀ (alcool)
B	1,450	1,426	—	1,384	1,363
C. . . .	1,502	1,493	1,456	—	—
D	1.561	1,548	1,502	1.419	1,365
E	—	—	—	—	1,368
F	1,312	1,344	1,372	1,373	1,370
G . . , .	1,285	1,322	1,354	1,367	1,373
H	1,312	1,344	1,372	1.373	1,376

On voit que l'anomalie croît avec la concentration. La solution à 18, 8 °/₀ donne le plus grand indice pour D, le plus petit pour C.

Dans les solutions de faible concentration, la dispersion normale du dissolvant masque la dispersion anormale de la substance dissoute; dans les solutions plus concentrées, la coloration est si intense qu'il ne passe presque pas de lumière, ce qui obligeait M. Christiansen à employer des prismes d'angle réfringent très-petit (1° environ).

M. Soret (1) a tourné la difficulté en introduisant les solutions faiblement concentrées dans des prismes d'angle réfringent relativement considérable (30°), plongés eux-mêmes dans le dissolvant contenu dans une auge à faces parallèles. La dispersion du dissolvant se trouve ainsi annulée : il ne reste que celle de la substance colorée. M. Soret a pu observer ainsi la dispersion anomale pour des solutions de fuchsine de très-faible concentration.

(1) *Arch. de Genève*, XL, 280-283.

M. A. Kundt (1) se fondant sur des considérations théoriques, admet que tous les corps à *couleur superficielle* (2) qui, en dissolution absorbent fortement une région du spectre, produisent la dispersion anomale. Tels sont: le rouge, le bleu, le violet, le vert d'aniline, la cyanine, la murexide, l'orselline, le tournesol, l'hématine, la chlorophylle, le permanganate de potassium, l'iode (dans un mélange de chloroforme et de sulfure de carbone), les extraits de campèche, de fernambouc, de santal.

La dispersion anomale se relie intimément à l'absorption, à la réflexion et à la fluorescence. Sans vouloir sortir des faits principaux qui viennent d'être indiqués, je dirai que des tentatives heureuses ont été faites en vue d'une explication théorique (3).

Pour une radiation de longueur déterminée, l'indice de réfraction d'une substance n'est pas une constante absolue; il dépend d'un certain nombre de circonstances dont nous allons examiner l'influence.

1° *Influence de la température.* — Elle a été étudiée par un grand nombre de physiciens (4). Voici les résultats auxquels on est arrivé:

(1) *Pogg. ann.* CXLII, 163-171; CXLIII, 149-152, 259-269; CXLIV, 128-137; CXLV, 67-80.
164-166.

(2) Le phénomène des couleurs superficielles, découvert par Hadinger, consiste dans une coloration d'aspect métallique que présentent diverses substances, quand on les considère par réflexion, et qui est bien différente de leur coloration intérieure.

(3) Sellmeier (*Pogg. ann.* CXLIII, 272-282). – O. Mayer *Ibid.* CXLV, 80-86. — Lommel (*ann. der phys. u. chem.* XIII, 353.

(4) Arago (œuvres complètes, x, 306, 577.)—Baden-Powel (*loc. cit.*)—Gladstone et Dale (*trans. phil.* 1858, *phil. Mag.* (4) XVIII, 30, 1859.—

I. L'indice de réfraction décroît quand la température augmente, et en général d'autant plus que le liquide est plus réfringent.

« La marche générale de la variation des indices de réfraction d'un liquide n'est pas troublée quand la température passe par le point de solidification et que le liquide se refroidit à l'état de *surfusion* ou de *sursaturation*. Cela est particulièrement vrai pour *l'eau, dont les indices continuent à croître au-dessous de zéro.* » (Damien).

II. La variation de l'indice de réfraction ne se laisse point totalement expliquer par le changement de densité qui résulte du changement de température.

III. L'expérience ne vérifie exactement aucune des expressions proposées pour relier l'indice à la densité.

Tous les rapports

$$\frac{\alpha_1 - 1}{d}, \quad \frac{n-1}{d}, \quad \frac{\alpha_1^2 - 1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{d}$$

diminuent quand la température augmente (1).

Jamin (compt. rend. XLII, 482).— Schrauf (*Pogg. ann.* CXXXIII, 479. — Handl et Ad. Weiss (*Wien acad. Ber.*, XXX., 389).— Ad. et E Weiss, *Wien acad. Ber* XXXIII, 389). — Landolt (*Pogg. Ann.* CXVII, 353; CXXII, 123; CXXIII, 595.— Müttrich (*Pogg. Ann.* CXXI, 193).— Baille (compt. rend., LXIV, 1029).— Van der Willigen (*Pogg. ann.*, CXXII, 191).— Ditscheiner (*Wienn. acad. Ber.*, XLIX, (2 *abth*), 326. — Rühlmann (*Pogg. Ann.*, CXXXII, 1, 29; CLXXVII, 204). — A. Wüllner (*Pogg. Ann.*, CXXXIII, 1).— Damien (thèse de doctorat, Paris, 1881).

(1) Nous appellerons avec MM. Gladstone et Dale, *énergie réfractive spécifique* le rapport $\frac{n-1}{d}$ et nous désignerons, avec M. Kanonnikoff,

IV. La diminution est la plus petite possible pour $\frac{\alpha_1 - 1}{d}$ (Wüllner, Damien). Pour des variations de température peu considérables, les différences sont très-faibles, souvent négligeables, de sorte que l'on peut admettre que le rapport $\frac{\alpha_1 - 1}{d}$, est très-sensiblement constant.

Parmi les liquides dont les indices de réfraction à différentes températures ont été le plus exactement déterminés, nous citerons l'eau, à cause de son extrême profusion et le sulfure de carbone, à cause de son emploi comme prisme dispersif.

	t.	n_A	n_D	n_H	$n_H - n_A$
Eau (Gl. et D)	0°.	1,3293	1,3330	1,3438	0,0145
	10°.	1,3288	1,3327	1,3434	0,0146
	20°	1,3279	1,3320	1,3427	0,0148
	40°.	1,3257	1,3297	1,3405	0,0148
	80°.	1,3178	—	1,3221	0,0143
Sulfure de Carbone (Gl. et D)	0°.	1,6217	1,6442	1,7175	0,0958
	10°.	1,6144	1,6346	1,7081	0,0937
	20°.	1.6076	1,6261	1,6993	0,0917
	30°.	1,5995	1,6180	1,6896	0,0901
	42°.	1,590	1,6083	1,6778	0,0878

sous les noms *d'énergie réfractive atomique* et *d'énergie réfractive moléculaire*, les produits de ce rapport par les poids atomiques et par les poids moléculaires.

	t.	Li_α	n_{Na}	n_{Th}
Eau (R. R.)	0°	1,33154	1,33374	1,33568
	25°	1,33033	1,33250	1,33439
	50°	1,32690	1,32901	1,33081
	75°	1,32194	1,32397	1,32581
	100°	1,31647	1,31853	1,32083

Les résultats de M. Rühlmann sont relatifs à l'air sous la pression de 755,68 *m. m.* et à la température de 8°,75.

Ils conduisent à une formule d'interpolation de la forme:

$$n = a - bt + ct^2$$

M. Vüllner a déduit de ses déterminations la formule empirique suivante, dans laquelle entre aussi la longueur d'onde:

$$n_\lambda = 1{,}326067 - 0{,}000099t + \frac{0{,}30531}{\lambda^2}$$

A l'appui de la quatrième proposition, nous donnons ci-après un tableau dû en partie aux travaux de MM. Gladstone et Dale, en partie à ceux de M. Landolt. Ce tableau donne les températures, les densités, les indices de réfraction, les énergies réfractives spécifiques et les pouvoirs réfringents.

	NOMS DES LIQUIDES	t.	d	α_1	$\frac{\alpha_1-1}{d}$	$\frac{\alpha_1^2-1}{d}$
D'après MM. Gladstone et Dale	Eau.	1°	1.0001	1.3227	0.3227	0.7495
		15°	0.9993	1.3228	0.3230	0.7497
		48°	0.9892	1.3193	0.3227	0.7486
	Sulfure de carbone. . .	11°0	1.0467	1.5960	0.5694	1.4782
		22°5	1.0325	1.5865	0.5680	1.4714
		36°5	1.0148	1.5763	0.5669	1.4599
D'après M. Landolt	Alcool.	12°	0.8054	1.3564	0.4426	1 0472
		20°	0.7986	1.3532	0 4423	1.0408
		28°	0.7917	1.3502	0.4423	1.0396
	Acide propionique. . .	18°	0.9970	1.3772	0.3784	0.8994
		24°	0.9905	1.3747	0.3783	0.8984
		28°	0.9861	1.3732	0.3785	0.8981
	Essence d'amandes amères.	16°	1 0496	1.5113	0.4872	1.2233
		20°	1.0457	1.5094	0.4871	1.2224
		26°	1.0401	1.5065	0.4870	1.2206

Dans ce tableau α_1 représente, non le résultat d'une détermination directe, mais le premier terme de la formule de Cauchy, autrement dit l'indice correspondant à une longueur d'onde infinie. Comme on le voit, les valeurs du rapport $\frac{\alpha_1 - 1}{d}$ sont à peu près constantes pour une même substance, tandis que celles du rapport $\frac{\alpha_1^2-1}{d}$ offrent déjà des divergences dans la deuxième décimale.

M. A. Wüllner est arrivé à des résultats semblables en opérant sur une série d'autres liquides.

M. Lorenz (1), appliquant la théorie électromagnétique de la lumière, proposée par M. Maxwel, à la recherche de la relation entre l'indice de réfraction d'un corps de densité variable et cette densité arrive à la relation

$$\frac{\alpha_1^2 - 1}{(\alpha_1^2 + 2)\,d} = P$$

α_1 étant le premier terme de la formule de Cauchy, P. une constante, qu'il appelle la *constante de réfraction*.

De nombreuses déterminations de P ont été faites par MM. Lorenz et Prytz.

Entre autres résultats, en appliquant la méthode interférentielle des lames épaisses, ils ont trouvé que si, comme M. Jamin l'avait indiqué, l'indice de réfraction de l'eau liquide entre 0° et 30°, malgré l'existence d'un maximum de densité, variait toujours dans le même sens pour des températures croissant à partir de 0°, par contre, la constante α_1 calculée pour les diverses températures, passe par un maximum à 4°.

Influence de la compression. — Elle a été étudiée sur l'eau par M. Jamin (2) d'abord, puis par M. Mascart (3),

M. Jamin avait conclu des mesures qu'il avait exécutées avec son appareil d'interférences (4), que la puissance réfractive $n^2 - 1$ était proportionnelle à la densité du liquide pendant qu'on le comprimait, c'est-à-dire que le rapport $\frac{n^2 - 1}{d}$ était constant.

(1) *Ann. der Phys. u. chem., n.f.* IX, 641; XI, 70, 104.
(2) *Ann. chim. phys.*, (3), LII, 170.
(3) Compt. rend., LXXVIII, 801.
(4) Compt. rend., XLII, 482.

5

M. Mascart a montré que suivant que l'on part de l'une ou l'autre des deux hypothèses

$$\frac{n^2 - 1}{d} = const.$$

ou

$$\frac{n - 1}{d} = const.$$

on obtient respectivement pour le coefficient de compressibilité de l'eau :

0,0000518
0,0000453

Le premier nombre est très-voisin de celui obtenu par M. Jamin vers 15° ; mais, d'après les expériences de M. Grassi, le coefficient de compressibilité de l'eau à 15° est 0,0000471 ; cette valeur, comprise entre celles que M. Mascart a obtenues à l'aide de deux hypothèses différentes, est près de trois fois plus rapprochée de la deuxième que de la première. La loi des puissances réfractives ne convient donc pas au changement de réfraction de l'eau par la compression, et aucun autre phénomène physique, ajoute M. Mascart, n'autorise à la conserver.

Influence de la composition. — Deville (1), d'une part, Ed. Becquerel et A. Cahours (2) de l'autre, avaient annoncé que des corps isomères (huiles essentielles de la formule $n\ C^5H^4$, acétate de méthyle et formiate d'éthyle) ayant à peu près la même densité et le même degré de viscosité, présentaient sensiblement le même indice de réfraction.

Delffs (3) était arrivé à la même conclusion, de même que plus tard, MM. Pierre et Puchot (4), ces derniers du moins en

(1) Compt. rend., XI, 865.
(2) *ibid.* 867.
(3) *Jahresb. f.*, 1854, 26.
(4) Compt. rend., LXXVI.

ce qui concerne les éthers composés métamères comparés surtout à des températures équidistantes de celles de leur ébullition.

Suivant cette conclusion, le mode de groupement des atomes dans la molécule était sans influence sur l'indice de réfraction, lorsque la quantité de matière répandue dans le même espace était à peu près la même.

Cette manière de voir est en opposition avec les faits.

M. Landolt (1) a fait voir, par exemple, que des éthers métamères dont les densités diffèrent de 0,0007 à 0,01 présentent dans leurs indices relatifs à la raie Hα du spectre de l'hydrogène, des différences comprises entre 0,0012 et 0,0067 et dépassant par conséquent les erreurs d'expérience.

M. E. Wiedemann (2) a déterminé relativement aux trois raies Liα, Na, Th des spectres du lithium, du sodium et du thalium, les indices de réfraction des éthers éthyl-carboniques et éthyl-sulfocarboniques. Voici les résultats relatifs aux éthers thiocarbonique et sulfocarbonique, dithiocarbonique et sulfothiocarbonique, isomériques deux à deux :

Ethers	d	diff.	$n_{Li\alpha}$	diff.	n_{Na}	diff.	n_{Th}	diff.
I. $CO{<}^{SC^2H^5}_{OC^2H^5}$	1.0285		1.4479		1.4513		1.4544	
		0.0025		0.0084		0.0088		0.0088
II. $CS{<}^{OC^2H^5}_{OC^2H^5}$	1.0310		1.4563		1.4601		1.4632	
III. $CO{<}^{SC^2H^5}_{SC^2H^5}$	1.084		1.5168		1.5237		1.5287	
		0.001		0.0136		0.0133		0.0144
IV. $CS{<}^{SC^2H^5}_{OC^2H^5}$	1.085		1.5304		1.5370		1.5431	

(1) *Loc. cit.*
(2) *J. pr. chem.*, (2), VI, 453.

On voit que les isomères I et II, III et IV ont des indices très-différents, l'isomère dont l'indice est le plus grand étant celui qui contient S dans le radical. La position de l'atome de soufre influe donc d'une manière déterminée sur l'indice de réfraction.

Mais si l'isomérie influe sur l'indice de réfraction, M. Schrauf (1) avait cru pouvoir conclure de ses expériences qu'elle est sans influence sur le pouvoir réfringent $\frac{n^2 - 1}{d}$, celui-ci ne dépendant que de la composition empirique et non de la constitution intime des corps.

MM. Dale et Gladstone (2) substituant l'énergie réfractive spécifique $\frac{n - 1}{d}$ au pouvoir réfringent de Schrauf, concluaient de leurs déterminations très-nombreuses que l'énergie réfractive spécifique d'un corps composé est la somme des énergies réfractives spécifiques de ses éléments constituants, *modifiées plus ou moins fortement par l'état de combinaison, et que, suivant les cas, elle dépendait ou ne dépendait pas de l'isomérie.*

M. Landolt avait tiré de ses recherches les conclusions suivantes :

1° Les substances métamères ont très-approximativement la même énergie réfractive spécifique, et par conséquent, la même énergie réfractive moléculaire, malgré des différences de densité et d'indice de réfraction.

2° Dans les corps polymères, la densité et l'indice de réfraction croissent lorsque la molécule devient double, mais l'énergie réfractive spécifique diminuant un peu dans les mêmes conditions, il en résulte que les énergies réfractives moléculaires ne sont pas des multiples les unes des autres.

(1) *Pogg. ann.* CXIX, 461, 553 ; CXXXIII, 479.
(2) Lond *R. Soc. Proc.*, XII, 448.

Ainsi, M. Landolt n'attribuait pas aux différences de groupement des éléments la même influence que MM. Gladstone e Dale; il admettait que les liquides organiques de même composition centésimale ont des énergies réfractives spécifiques extrêmement voisines pouvant se calculer avec celles des éléments, *sans tenir compte de l'influence du groupement.*

Cette proposition était trop absolue: outre que les différences observées par M. Landolt entre les diverses valeurs de l'énergie réfractive spécifique, si légères qu'elles fussent, dépassaient celles que l'on pourrait attribuer à de simples erreurs d'observation, MM. Gladstone et Dale (1) avaient fait intervenir le rôle chimique et l'atomicité des éléments dans la manifestation de leur énergie réfractive atomique; ils avaient montré que certains radicaux de la chimie organique possédaient une énergie réfractive qui n'était pas seulement en rapport avec la composition, mais encore avec la structure atomique (2).

MM. Brühl (3), V. Janovsky (4), Kanonnikoff (5), précisant cette notion, ont montré tout le compte qu'il fallait tenir des modes de liaison entre les atomes et donné l'interprétation des faits observés aussi bien par M. Landolt que par MM. Gladstone et Dale.

M. Brühl a établi les faits suivants :

L'énergie réfractive atomique est invariable pour les atomes monovalents, mais variable pour les atomes polyvalents, suivant le mode de liaison.

(1) *Journ. of. the. chem. soc.*, VIII, 147.

(2) Suivant MM. Gladstone et Dale, pour tous les composés aromatiques, caractérisés par le noyau $(C^6)^{VI}$ l'énergie réfractive calculée dépasse de 6 à 7 et même davantage l'énergie réfractive observée.

(3) *Ann. Chem.* CC, 139; CCIII, 1. *Ber.* 1880, 1119.

(4) *Wien. Acad. Ber.* (2 *abth.*), LXXXI, 539-553; LXXXII, 147-158.

(5) *Soc. chim. russe*, 1881.

L'énergie réfractive moléculaire des composés organiques s'accroît de deux unités pour chaque double liaison des atomes de carbone.

L'énergie réfractive atomique de l'oxygène de substitution, rapportée à l'indice α_1 pour une longueur d'onde infinie, est 3,29; celle de l'oxygène d'addition est 2,71.

En conséquence, les énergies réfractives spécifique et moléculaire des *substances isomères saturées* sont presque égales ; le groupement atomique n'a pas d'influence essentielle. Pour les *substances isomères non saturées*, il y a égalité, pourvu que le nombre et le mode des liaisons multiples soient les mêmes, peu importe, d'ailleurs, la manière dont les atomes sont groupés.

M. Kanonnikoff a vérifié les conclusions précédentes.

Nous citerons ses expériences sur les alcools appartenant à la série $C^nH^{2n-1}OH$ (contenant chacun une double liaison) et à la série $C^nH^{2n-3}OH$ (contenant deux doubles liaisons).

		FORMULE	$M\frac{\alpha_1 - 1}{d}$	R_α	diff.
1re Série $C^nH^{2n-1}OH$	Allyldiméthylcarbinol.........	$C^6H^{12}O$	49.8	47.5	+2,3
	Allyldiéthylcarbinol...........	$C^8H^{16}O$	64.4	62.2	+2,2
	Allylméthylpropylcarbinol.	$C^8H^{16}O$	65.1	62.4	+2,7
	Allyldipropylcarbinol....	$C^{10}H^{20}O$	79.6	77.3	+2,3
2me Série $C^nH^{2n-3}OH$	Diallylcarbinol.	$C^7H^{12}O$	56.6	52.4	+4,2
	Diallylméthylcarbinol..........	$C^8H^{14}O$	63.8	59.6	+4,2
	Diallylpropylcarbinol.........	$C^{10}H^{18}O$	78.7	74.5	+4,2

On voit que la différence entre l'énergie réfractive observée et l'énergie calculée d'après la formule

$$M\frac{\alpha_1 - 1}{D} = \Sigma m \frac{\alpha_1 - 1}{d}$$

ou

$$R_{\alpha} = x\,Cr + y\,Hr + z\,O\,r$$

s'élève à deux unités environ pour la série $C^nH^{2n-1}OH$ et à quatre annuités environ pour la série $C^nH^{2n-3}OH$.

En comparant l'énergie réfractive spécifique de diverses substances organiques observées par MM. Landolt et Brühl et par lui-même, M. Kanonnikoff fait remarquer que l'établissement d'une double liaison entre les atomes de carbone est toujours accompagnée d'une augmentation de l'énergie réfractive spécifique équivalente à la diminution de l'énergie réfractive spécifique qu'amène l'élimination de deux atomes d'hydrogène. Cette valeur varie dans les limites de une à deux unités dans la deuxième décimale. Par exemple :

	FORMULE	$\frac{\alpha_1 - 1}{d}$	DIFFÉRENCE
Alcool amylique............	$C^5H^{12}O$	0,4888	—
Valéral..................	$C^5H^{10}O$	0,4728	– 0,0160
Éther allyléthylique........	$C^5H^{10}O$	0,4907	+0,0179

Les recherches de M. Landolt sur des mélanges qui présentaient la même composition centésimale que des composés définis donnés, l'ont conduit à la même conclusion que l'étude des corps isomères. Les mélanges étudiés présentaient la composition de l'acide propionique, de l'alcool éthylique, de

l'alcool propylique, de l'alcool butylique, de la glycérine et du salicylate de méthyle. Les quatre premiers avaient été obtenus en réunissant les deux termes de la série homologue placés immédiatement au-dessus et au-dessous du terme dont la composition devait être imitée ; le cinquième avait été obtenu en ajoutant nne molécule d'acide propionique à une molécule d'eau, ou une molécule d'alcool éthylique à une molécule d'acide formique, ou encore une molécule d'alcool méthylique à une molécule d'acide acétique ; le dernier, enfin, avait été fait en mêlant un nombre égal de molécules d'aldéhyde benzoïque et d'acide formique.

Pour les combinaisons définies et pour les mélanges de même composition, les énergies réfractives, spécifique et moléculaire ont été trouvées à peu près les mêmes, un peu plus fortes, cependant, pour les mélanges, d'où la conclusion, ici encore, que la structure moléculaire était sans influence sensible sur l'énergie réfractive spécifique.

M. Berthelot (1), le premier, a cherché la variation que subit le rapport $\frac{n^2 - 1}{d} P$, qu'il désigne sous le nom de *pouvoir réfringent spécifique* (P étant l'équivalent), quand on passe d'un terme à l'autre dans une même série homologue. Pour calculer les valeurs du pouvoir réfringent, il s'est servi des indices de réfraction déterminés par Deville, Becquerel et Cahours, ou Delffs. Il a trouvé, dans le champ restreint de ses observations,

(1) *Ann. chim. phys.*, (3) XLVIII, 342. — Dans son mémoire (*Propriétés physiques des corps conjugués*), M. Berthelot étendant aux combinaisons une formule qui n'avait jamais été appliquée qu'aux mélanges, avait considéré le pouvoir réfringent spécifique d'un éther comme approximativement égal à la somme des pouvoirs réfringents spécifiques des corps générateurs, diminuée du pouvoir réfringent spécifique de l'eau éliminée.

que la variation était à peu près constante et égale à 18 unités.

M. Schrauf, interprétant les observations de Delffs, a essayé de prouver que, dans la série $C^nH^{2n}O^2$, la valeur du rapport $\frac{n^2-1}{d}P$, pour un terme quelconque est égal à la moyenne des valeurs de ce rapport pour deux termes également distants l'un en déçà, l'autre au delà.

Des recherches de MM. Gladstone et Dale, il résulte simplement que l'énergie réfractive spécifique des composés homologues croît à mesure qu'on s'élève dans la série.

M. Landolt a déduit de ses expériences: 1° qu'en général, l'accumulation de CH^2 s'accompagne d'un accroissement de l'indice de réfraction; mais que parfois c'est l'inverse qui arrive, comme pour le benzoate d'éthyle, dont l'indice de réfraction est inférieur à celui du benzoate de méthyle.

2° Que l'énergie réfractive spécifique augmente quand on monte dans la série, mais que l'augmentation pour chaque CH^2 devient d'autant plus petite que le corps est plus riche en carbone.

3° Que l'énergie réfractive moléculaire (1) augmente d'une quantité constante, qui est à peu près de 7, 6 pour chaque addition de CH^2.

M. Landolt a aussi comparé optiquement des corps dont les formules diffèrent par nC, par nH^2, et par nO, en laissant de côté ceux qui sont très-réfringents parce qu'ils s'écartent de la loi commune. L'étude de tels corps, dont les formules brutes présentent des différences constantes, mais dont la fonction chimique est quelconque, doit être très-propre à faire entrevoir l'influence de la constitution intime des molécules sur les propriétés optiques.

(1) M. Landolt désigne le rapport $\frac{n-1}{d}P$ sous le nom d'*équivalent de réfraction.*

Pour des corps qui diffèrent par nC, la densité et généralement aussi l'indice de réfraction diminuent par l'addition de C; l'énergie réfractive spécifique tantôt augmente, tantôt diminue; l'énergie réfractive moléculaire s'accroît, pour chaque C en plus, d'une quantité approximativement constante.

Pour des corps qui diffèrent par nH^2, la densité, l'indice de réfraction, l'énergie réfractive spécifique et l'énergie réfractive moléculaire augmentent continuellement en même temps que le nombre de H^2.

Chaque addition de O s'accompagne d'une diminution de l'énergie réfractive spécifique, mais d'un accroissement de la densité, de l'indice de réfraction et de l'énergie réfractive moléculaire.

Comme conclusion, l'accroissement de l'énergie réfractive moléculaire produit par l'addition de chaque élément, est sous la dépendance de la constitution intime de la molécule.

Les recherches de MM. Gladstone et Dale, Hagen, Brühl, Janowsky, Kanonnikoff ont pleinement confirmé ce fait.

La plus grande généralisation à laquelle on est arrivé est que l'*énergie réfractive moléculaire est la somme des énergies réfractives atomiques*.

Quant à l'énergie réfractive atomique, excepté pour les éléments halogènes monovalents, elle varie suivant la position des atomes et leur mode de liaison.

La loi des énergies réfractives moléculaires se vérifie surtout avec une très-grande approximation, quand on prend pour indice de réfraction le premier terme de la formule de Cauchy.

La loi des énergies réfractives a été étendue aux mélanges.

(1) *Lieb. ann.*, IV, *Supplém.*, *Bd.*, 1864.
(2) *Loc. cit.*
(3) *Loc. cit.*

Il résulte des travaux de nombreux physiciens, principalement de MM. Landolt (1), Wüllner (2), Damien (3), qu'en mêlant des poids p_1, p_2. ..... des liquides de densités d_1 d_2. ....et d'indices de réfraction α_1, α_2 .... on obtient un poids P de liquide dont l'indice A et la densité D sont tels que

$$\frac{A-1}{D} P = \frac{\alpha_1 - 1}{d_1} p_1 + \frac{\alpha_2 - 1}{d_2} p_2 + \ldots\ldots \quad (a)$$

Cette formule n'est qu'approximative, mais l'expérience prouve que l'approximation est suffisante toutes les fois que les liquides ne sont pas très-réfringents.

La valeur de A que l'on tire de cette équation ne diffère de la valeur observée que d'un demi-millième au plus (Wüllner). Seulement, pour les liquides très-réfringents, comme le mélange de sulfure de carbone et d'alcool, l'erreur peut s'élever à deux ou trois millièmes.

En établissant la formule (*a*) par rapport à des longueurs d'onde finies, l'approximation n'est pas aussi grande. L'indice de réfraction calculé s'écarte alors davantage de l'indice observé, mais, suivant M. Damien, la différence n'affecte pas la troisième décimale.

Dans des expériences de M. Landolt sur des mélanges de divers liquides organiques, la différence entre l'indice calculé et l'indice observé relativement à la raie Hα est restée comprise entre 0,0001 et 0,0003.

La formule (*a*) a été appliquée aux dissolutions salines.

M. Pichot (1) et M. Forthomme (2), les premiers qui se soient occupés de cette question, avaient conclu de leurs expériences que la loi de Biot et Arago relative aux gaz se vérifiait aussi pour les dissolutions des sels.

(1) Compt. rend. XLVIII, 1118.
(2) *Ann. chim. phys.*, LX, 314.

Plus tard M. Fouqué (1) est arrivé aux résultats suivants: sur 123 solutions, 107 vérifient la loi. Pour 16 seulement, l'indice calculé d'après la constance du pouvoir réfringent différait de l'indice observé d'une quantité supérieure aux erreurs d'observation.

Aujourd'hui, depuis les travaux de Gladstone, Landolt, etc., on substitue l'énergie réfractive au pouvoir réfringent.

Or, les expériences que M. Bœrner a exécutées dans le laboratoire de M. Wüllner, démontrent que la formule *(a)* convient aussi approximativement aux mélanges des solutions salines.

M. Damien est arrivé à la même conclusion, du moins en ce qui concerne les dissolutions salines étendues. Pour celles-ci, les différences entre les indices observés directement et les indices calculés d'après la formule, sont du même ordre de grandeur que pour les véritables mélanges; mais pour les dissolutions concentrées, par exemple, celles de l'acide acétique et de l'hyposulfite de soude dans l'eau, l'écart est considérable et atteint 0,003. Ce fait s'explique par la présence d'un mélange variable de différents hydrates, dans les dissolutions concentrées. « Cette constitution du mélange paraît subsister jusqu'à ce que la proportion d'eau atteigne environ 50 p. cent. » (Damien).

Détermination des indices de réfraction des liquides. — Bien des procédés ont été imaginés; l'un des plus importants est celui du prisme. On sait que lorsqu'une radiation de longueur d'onde déterminée traverse un prisme, il existe entre l'angle réfringent A, l'angle d'incidence i, l'angle d'émergence i' et l'indice de réfraction n, la relation générale

$$\sin i' = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 i} - \cos A \sin i.$$

(1) Compt. rend., LXV, 121.

Cette relation peut être utilisée pour la mesure de n ; il suffit pour cela de déterminer expérimentalement A, i et i'. Mais il est plus commode d'opérer en plaçant le prisme soit dans la position du minimum de déviation, soit dans une position telle que le rayon lumineux émerge normalement et n'éprouve de déviation qu'à l'incidence.

Les formules qui permettent de calculer n sont :
dans le premier cas,

$$n = \frac{Sin \frac{A+D}{2}}{Sin \frac{A}{2}} \qquad (a)$$

dans le second cas,

$$n = \frac{Sin\,(A+d)}{Sin\,A} \qquad (b)$$

et l'opération se réduit à mesurer l'angle réfringent A et l'une des déviations D ou d suivant le procédé suivi.

Fraunhofer opérait avec un théodolite à cercle horizontal ; il visait une fente très-éloignée que le fil vertical de la lunette devait partager en deux, puis disposait verticalement le prisme à liquide au-devant de l'objectif, sur une tablette supportée par des vis calantes et amenait au minimum de déviation en fixant le réticule sur une radiation déterminée.

La déviation D se composait de l'angle δ compris entre la direction initiale et la direction finale de la lunette, augmenté de l'angle φ compris entre la direction initiale de la lunette et la droite allant de la fente au centre de rotation de prisme. Or, si a et b étaient les distances de l'axe du théodolite à la fente et à l'axe de rotation du prisme

$$tg\,\varphi = \frac{b \sin \delta}{a - b \cos \delta}.$$

Le calcul de φ et, par conséquent, de D, exigeait donc la mesure de a et de b. Cette mesure étant difficile et le déplacement du prisme, lié à celui de la lunette, incommode, on remplace la méthode de Fraunhofer par une autre, dont voici les caractères différentiels: le prisme n'est plus excentrique, il repose sur l'axe même du cercle gradué ; la fente éloignée est remplacée par un collimateur ordinaire (tube renfermant une lentille positive à l'une de ses extrémités et une fente à l'autre ; au foyer principal de la lentille) ; les rayons, rendus parallèles, rencontrent le prisme dispersif, ils sont reçus à leur sortie, dans la lunette, qui est mobile autour de l'axe du cercle. Des verniers servent à déterminer la position exacte de la lunette et du prisme. Cette disposition permet d'opérer non seulement avec la position du minimum de déviation, mais encore avec une position quelconque du prisme et d'utiliser soit la formule (a), soit la formule (b).

Les appareils construits en vue de ces mesures sont désignés sous le nom de *spectromètres ;* ils peuvent servir comme goniomètres et à une foule d'usages ; ce sont de véritables théodolites optiques.

En dehors du goniomètre bien connu de Babinet, les spectromètres de Meyerstein et du professeur Lang peuvent être employés pour les mesures les plus précises.

Afin de pouvoir rapporter les indices de réfraction aux longueurs d'onde correspondantes, on éclaire la fente, soit avec la lumière solaire et on se guide sur les raies de Fraunhofer, soit avec des sources donnant des spectres d'émission simples et connus, et on se guide sur les lignes caractéristiques de ces spectres (raies du sodium, du thallium du lithium, de l'hydrogène dans tube de Geissler à étranglement capillaire).

CHAPITRE II.

ABSORPTION.

Les divers milieux colorés absorbent différemment les diverses radiations. On peut distinguer quatre cas :

1° L'absorption, *unilatérale*, croît à partir d'une certaine région du spectre jusqu'à l'une des extrémités, ordinairement la plus réfrangible, qui disparaît plus ou moins complètement (chlorure-ferrique, acide picrique).

2° L'absorption, *bilatérale*, augmente avec plus ou moins de rapidité d'une certaine région vers les deux extrémités (chlorures de cuivre et de nikel, permanganate de potassium).

3° L'absorption croît peu à peu pour décroître de nouveau dans l'intérieur du spectre ; il en résulte de larges bandes estompées, dites *ombres*, qui se montrent assez souvent avec l'absorption uni ou bilatérale (vin rouge).

4° L'absorption est *électivement* limitée à certains groupes de radiations occupant un espace très-resserré dans le spectre, qui devient discontinu et se montre sillonné de bandes ou de raies obscures, dont le nombre et l'intensité varient d'une substance à l'autre (fuchsine, hémoglobine).

La position des bandes d'absorption n'est pas d'une constance absolue ; elle dépend d'un certain nombre de circonstances que nous allons successivement passer en revue.

Influence du dissolvant. — Il est très-digne de remarque que certaines substances (carmin, purpurine) manifestent des bandes

d'absorption différentes suivant qu'elles sont dissoutes dans l'eau ou dans l'alcool.

La bande d'absorption de la coralline en solution aqueuse, située entre D et E, se rapproche de D lorsque le dissolvant est l'alcool.

L'iode dissous dans l'alcool absorbe l'extrémité bleue du spectre; dissous dans le sulfure de carbone, il absorbe les radiations vertes et paraît violet.

M. Kundt (1) avait annoncé que les dissolutions d'une même substance dans différents liquides produisaient toutes une même bande d'absorption caractéristique, d'autant plus reculée vers l'extrémité la moins réfrangible que le dissolvant possédait une dispersion plus grande. Ayant étudié plus tard la chlorophylle, le vert d'aniline, la cyanine, la fuchsine, la quinizarine et la matière colorante du jaune d'œuf, M. Kundt a reconnu que sa loi n'était pas d'une généralité absolue, mais qu'elle s'accordait bien avec l'ensemble des faits observés (2). Les dissolvants, tous incolores, étaient l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, l'alcool méthylique, l'alcool amylique, la benzine, le toluène, la ligroïne, le chloroforme, l'huile de cassia et le sulfure de carbone. En classant ces dissolvants dans un ordre tel que chacun d'eux dévie vers le rouge, la bande d'absorption d'une même substance plus fortement que le précédent, on n'obtient pas absolument le même ordre, suivant la matière absorbante employée; toutefois on peut diviser ces dissolvants en quatre groupes: 1° alcool méthylique, acétone, alcool éthylique, éther; 2° chloroforme, alcool amylique, ligroïne ; 3° benzol, toluène; 4° huile de cassia, sulfure de carbone, dont l'ordre est invariable, bien que dans un même groupe il puisse y avoir des

(1) *Pogg. Ann., Jubelband*, s, 615.
(2) *Ann. der Phys.*, n. f. IV, 34.

inversions. Cet ordre, qui n'est ni celui des densités, ni celui des puissances réfractives $n^2 - 1$, s'accorde d'une manière assez satisfaisante avec l'ordre des valeurs des constantes de la formule de Cauchy

$$n = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\lambda^2}$$

La position des bandes d'absorption d'un corps solide soluble et de ses dissolutions, malgré de nombreuses coïncidences, présente souvent des différences notables (sels de didyme, d'erbine, d'urane). Par contre, les bandes d'absorption d'une même substance, à l'état liquide ou à l'état de vapeur, sont quelquefois identiques (vapeurs nitreuses).

Influence de la concentration et de l'épaisseur. — Beaucoup de substances qui, en solution concentrée ou en couche épaisse, donnent un spectre du premier groupe, fournissent, en solution plus étendue ou en couche plus mince, des spectres du troisième ou du quatrième groupe.

Influence de la composition chimique. — Beaucoup de substances, de composition chimique très-voisine, fournissent des spectres notablement différents (sels uraneux et sels uraniques), d'autres chimiquement très-différentes (chromate de potassium, solution alcoolique d'iode, chlorure ferrique) donnent des spectres souvent fort semblables.

En général, les différents sels d'un même métal, donnent le même spectre, du moins lorsqu'ils présentent la même coloration (Gladstone). Lorsque la coloration diffère (oxalate ferreux comparé aux autres sels ferreux), l'absorption diffère également.

Influence du mélange de plusieurs substances absorbantes. — Le mélange du bleu d'aniline ou de fuchsine avec l'acide picrique ne modifie pas la position de leurs bandes d'absorption.

Le mélange de carmin avec le sulfate de cuivre ammoniacal ou avec le chromate de potassium produit un déplacement des bandes d'absorption vers le rouge dans le premier cas, vers le bleu dans le second.

Le mélange de deux substances dont l'une produit une bande voisine de celle de l'autre, mais très-différente d'intensité, peut ne laisser apparaître que la bande la plus intense, ou qu'une nouvelle bande entre les deux bandes primitives (1).

On sait qu'une trace de chaux fait disparaître les bandes d'absorption des solutions alcalines de purpurine.

Il est vraisemblable que les variations sont ici sous la dépendance de réactions chimiques.

Influence de la température. — Suivant M. Melde, l'influence de la température est nulle sur les bandes d'absorption du carmin, de la fuchsine et du bleu d'aniline, tandis qu'une température croissante élargit vers le rouge l'absorption du chromate de potassium, du chlorure ferrique, de l'acide picrique, etc.

D'après M. Feussner (2), les dissolutions de toutes les substances inorganiques colorées ont leur pouvoir absorbant accru par l'élévation de la température; l'accroissement est surtout notable pour les chlorures métalliques. Le chlorure de cobalt montre à haute température, dans le rouge, des bandes sombres qui disparaissent par le refroidissement.

(1) Melde, *Pogg. ann.*, CXXIV, 91 ; CXXVI, 264.
(2) *Berl., Acad.*, 1865.

Loi de l'absorption.

Supposons qu'une radiation simple d'intensité 1, rencontre un milieu absorbant homogène. Si la première couche d'épaisseur 1 la réduit à $\frac{1}{n}$, les couches suivantes d'épaisseur égale réduisant les restes successifs dans la même proportion, les intensités, au bout des épaisseurs 2, 3.... seront $\frac{1}{n^2}$, $\frac{1}{n^3}$..... et l'on aura au bout de l'épaisseur x:

$$I = \frac{1}{n^x} \quad (a).$$

Cette relation a été vérifiée par des expériences directes. L'absorption n'est donc nullement proportionnelle à l'épaisseur traversée ; si les épaisseurs croissent en progression arithmétique, les intensités décroissent en progression géométrique.

S'agit-il maintenant de comparer les pouvoirs absorbants des divers milieux, on n'a qu'à déterminer les épaisseurs nécessaires pour affaiblir, dans un rapport connu, l'intensité de la lumière simple incidente. Les premiers seront d'autant plus considérables que les seconds seront plus faibles, et le réciproque de l'épaisseur constituera le *criterium* du pouvoir absorbant.

Bunsen nomme *coefficient d'extinction le réciproque de l'épaisseur après laquelle l'intensité de la lumière est réduite à son dixième*,

Soit $\alpha = \frac{1}{x}$ ce coefficient d'extinction, la formule (a) donne

$$n^x = \frac{1}{I}$$
$$\log n = -\frac{\log I}{x}.$$

Si nous faisons $I = \frac{1}{10}$ pour $x = \frac{1}{\alpha}$, il vient

$$\log n = \alpha,$$

et .... $\alpha = -\frac{\log I}{x}$ .... (b).

Il suffit donc de mesurer l'épaisseur x du milieu absorbant (en centimètres) et l'intensité I de la lumière transmise pour pouvoir calculer le coefficient d'extinction α que l'on peut encore définir, par suite de l'équation (b): *le logarithme négatif de l'intensité après l'épaisseur* 1, *l'intensité de la lumière incidente étant également* 1.

Si, par exemple, une lumière d'intensité 1 est réduite à $\frac{2}{3}$ par l'action d'un liquide contenu dans une cuve de 0^m^01 d'épaisseur, on a

$$\alpha = -\log.\frac{2}{3} = \log 3 - \log 2 = 0{,}176091.$$

La teneur en matière colorante ou la concentration est-elle c fois plus considérable que celle d'une autre (Solution) prise pour unité, la première sous l'épaisseur $\frac{x}{c}$ agira aussi énergiquement que la seconde sous l'épaisseur x, et on aura en vertu de la formule (b)

$$\alpha = -\frac{\log I}{\frac{x}{c}} = c.\frac{-\log I}{x}.$$

Le coefficient d'extinction est donc *proportionnel à la concentration*. Par conséquent, si, pour les solutions d'une même substance α_1, α_2.... désignent les coefficients d'extinction qui correspondent aux concentrations c_1, c_2...... on a

$$\frac{c_1}{\alpha_1} = \frac{c_2}{\alpha_2} = A$$

A est ce que Vierordt appelle le *coefficient d'absorption*.

Tout ce que nous venons de dire ne convient que pour une lumière monochromatique, mais non pour la lumière blanche ou pour une lumière composée quelconque, parce que l'absorption varie d'une radiation simple à l'autre. L'absorption totale, égale à la somme algébrique des absorptions partielles, s'exprime par

$$\Sigma \frac{1}{n^x}.$$

En outre, suivant M. Vierordt (1), la loi de l'absorption n'est pas exactement applicable à certaines régions spectrales de faible intensité lumineuse.

Lorsque deux substances, incapables de réaction réciproque, comme le chromate et le permanganate de potassium, se trouvent simultanément en dissolution, l'absorption totale est la somme des absorptions individuelles.

Supposons que, isolément, l'une des substances soit capable de réduire la lumière à $\frac{1}{m}$, leur mélange agira entièrement comme si elles étaient traversées séparément l'une à la suite de l'autre ; l'intensité lumineuse, réduite par l'une à $\frac{1}{n}$, par l'autre à $\frac{1}{m}$, sera à l'émergence

$$J = \frac{1}{n\,m},$$

d'où

$$-\log J = \log n + \log m.$$

ou, d'après des relations connues,

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2,$$

α, α_1, α_2 désignant respectivement les coefficients d'extinction du mélange et de chacune des matières colorantes.

(1) *Jahresb. f.* 1872. *Ber. d. chem. ges.*, 1872, 34.

CHAPITRE III.

FLUORESCENCE.

Un certain nombre de corps transparents deviennent lumineux par eux-mêmes quand on les éclaire vivement; l'émission de lumière dont ils sont le siège, tant que dure leur exposition à des radiations extérieures, constitue le phénomène désigné sous le nom de *fluorescence*.

La première mention d'un phénomène de fluorescence est due, d'après Boyle, à Nic. Monardes, qui a signalé les propriétés de l'infusion de bois néphrétique. Cette observation était connue de Kircher et de Grimaldi. Mussenbrock signale la fluorescence du pétrole ; enfin, Murray, Gœthe, Dœbereiner ont ajouté à la liste des corps fluorescents l'écorce interne du frêne, celle du marronnier d'Inde et du *quassia excelsa*.

Ces observations étaient restées isolées jusqu'aux travaux de Brewster, de J. Herschel et de M. Stokes.

Herschel découvrit la fluorescence du sulfate de quinine; il montra que sa lumière provenait d'une couche mince de la solution adjacente à la surface, là où les rayons entrent dans le liquide, et que le faisceau incident, quoique n'ayant pas perdu sensiblement de son intensité lumineuse, perd le pouvoir de produire la lumière fluorescente bleue quand on le fait passer de nouveau à travers une solution de sulfate de quinine.

Herschel voyait dans la fluorescence une sorte de diffusion entièrement superficielle, ou, comme il disait, *épipolique*. Pour Brewster, cette diffusion était intérieure. Il était réservé à M. Stokes de donner la véritable explication du phénomène :

les atomes des substances fluorescentes vibrent sous l'influence des ondes incidentes excitatrices, avec cette particularité que les vibrations excitées sont d'une période plus lente que celle des ondes excitantes; les vibrations ainsi ralenties font retour à l'éther; or, le ralentissement de la vitesse de vibration a pour conséquence de ramener les radiations invisibles dans les limites de la vision.

Les ondes de courte période conviennent surtout pour exciter la fluorescence ; aussi les sources qui en contiennent le plus sont-elles les plus actives: telle est la lumière électrique, celle de l'arc voltaïque, aussi bien que celle de l'étincelle jaillissant soit dans l'air soit dans le vide. On connaît les splendides effets qu'on obtient avec les tubes de Geissler enveloppés de solutions de quinine, de curcuma, de sels d'urane, etc., effets rendus encore plus remarquables par la forme variée qu'on a soin de donner à ces appareils. Il est possible de tracer sur du papier des caractères avec du bisulfate de quinine, qui sont invisibles à la lumière des lampes, et qui deviennent brillants quand on y fait tomber un faisceau de rayons provenant de l'arc électrique, dépouillés de leur lumière par un verre violet foncé.

La flamme d'une bougie ordinaire, celle d'une lampe à huile, celle du gaz, riches surtout en radiations vertes, jaunes ou rouges, peu ou point actives, permettent à peine de percevoir des traces de fluorescence.

De même les flammes colorées en rouge par la strontiane ou en vert par le cuivre ne manifestent qu'une activité insignifiante, parce qu'elles sont dépourvues de rayons de grande réfrangibilité.

Parmi les quelques flammes particulièrement riches en ondes bleues et violettes, et par cela même aptes à exciter le phénomène de la fluorescence, il convient de citer celle du sulfure de carbone brûlant dans le bioxyde d'azote, qui provoque la

fluorescence de la quinine, de l'esculine, etc. (Babo et Müller), celle du soufre et du phosphore brûlant dans l'oxygène (Faraday, Bottger), et, à un moindre degré, celle de l'oxyde de carbone, de l'alcool, brûlant seuls ou dans une mèche imprégnée de sulfate de cuivre ammoniacal.

Lorsqu'on projette à la surface d'un corps fluorescent l'image bien pure d'un spectre avec toutes ses raies, on constate que la fluorescence apparaît toujours vis-à-vis de la raie *H* et au-delà. Les limites auxquelles elle s'arrête de part et d'autre sont différentes pour les différents corps (1).

L'illumination va de *F* en *T* pour l'esculine et le bisulfate de quinine, de *D* jusque au-delà de *H* pour le curcuma et le gaïac; pour la chlorophylle, le rouge de naphtaline, l'acide thiomélanique, elle commence entre *C* et *D* et s'étend au-delà de *H*.

Pour ce qui est de la couleur de la bande épipolisée, ou spectre modifié par la substance fluorescente, elle diffère essentiellement de celle de la lumière incidente. Pour la quinine et l'esculine, c'est un bleu clair faisant fortement contraste avec le bleu foncé et le violet de la lumière incidente, ainsi que l'on peut très-bien s'en apercevoir en recevant alternativement le spectre sur une feuille de papier blanc et sur la solution. Pour la teinture de semences de stramoine, c'est un fond vert sur lequel se dessinent toutes les raies Fraunhofer. Pour la chlorophylle, c'est une bande rouge, qui, très-brillante entre *C* et *D*, présente ensuite un intervalle presque entièrement obscur, passe au cramoisi au voisinage de *F* et devient rouge-brun foncé au-delà

(1) Dans les expériences sur la fluorescence, on doit employer de préférence les milieux qui absorbent le moins les rayons de grande réfrangibilité (lentilles et prismes de quartz, miroirs métalliques). Les verres rouges, orangés, jaunes, le sulfure de carbone, la benzine, placés sur le trajet de la lumière incidente, affaiblissent ou détruisent la fluorescence ; les milieux violets la rendent au contraire plus apparente.

de *H*. Ici, les raies de Fraunhofer se détachent sur un fond rouge-sombre ; aussi sont-elles moins apparentes que dans les spectres précédents.

Une substance éminemment fluorescente est, ainsi que l'a trouvé M. Goppelsrœder (1), la laque morine (bois de Cuba). La solution alcoolique de morine pure n'est pas fluorescente, mais aussitôt que l'on ajoute un sel d'alumine, par exemple de l'alun, il se manifeste une fluorescence verte intense, rappelant la couleur de la malachite. Le phénomène est encore très-manifeste, malgré une très-grande dilution.

La lumière particulière qu'émettent les corps fluorescents n'est pas homogène, lors même que la lumière incidente le serait. On peut l'analyser au spectroscope : les spectres que l'on observe varient beaucoup d'aspect et d'étendue. Le spectre de la chlorophylle est très-court, celui du bisulfanthrachinon est très-long. Tantôt (laque de morine, rouge de naphtaline), l'intensité de la lumière varie d'une manière continue d'une extrémité à l'autre; tantôt il est constitué par des lignes brillantes entremêlées d'espaces sombres : on observe six maxima avec le pétrole, trois avec la teinture de gaïac, deux avec la solution fraîche de chlorophylle, le tournesol, l'orseille ; ils sont moins visibles avec le sulfate de quinine, l'esculine, la fraxine, la teinture de curcuma, le carmin, ils sont très-remarquables dans les composés d'urane où ils forment un certain nombre de groupes distincts, qui varient d'un composé à l'autre.

Dans la plupart des cas, il n'y a aucune liaison apparente entre l'existence des maxima observés dans le spectre projeté à la surface d'un corps fluorescent et leur présence dans le spectre obtenu en décomposant par le prisme la lumière fluorescente : la chlorophylle, par exemple, donne sept maxima du premier genre et seulement deux du second.

(1) *Pogg. ann.* CXXXI et CXXXIV.

M. Pierre a voulu expliquer les maxima en considérant le corps fluorescent comme un mélange de plusieurs substances douées chacune d'une fluorescence spéciale. Si cette hypothèse est admissible pour le gaïac, le carmin, le tournesol, l'orseille, etc., elle ne l'est pas pour l'azotate d'urane et l'anthracène, dont les cristaux mêmes présentent de tels maxima de fluorescence.

M. Stokes a posé en principe que la réfrangibilité de la lumière fluorescente était toujours plus faible que celle des rayons excitateurs. Cette loi a été contestée par certains observateurs, entre autres par M. Lommel.

Suivant M. Lommel (1), il y a deux sortes de fluorescence ; l'une assez exceptionnelle, telle que tout rayon excitateur détermine la production de la totalité du spectre fluorescent, ou, si celui-ci comprend plusieurs parties, de la portion du spectre dans laquelle le rayon excitateur se trouve compris ; l'autre, la plus habituelle, qui suit la loi de Stokes.

Lommel divise donc tous les corps fluorescents en trois classes :

1re Classe. — Corps dans lesquels chaque rayon homogène excite non seulement les rayons dont la longueur d'onde est plus grande ou égale, mais encore ceux dont la longueur d'onde est plus courte que celle du rayon excitateur (*fluorescence du premier genre*).

A cette classe appartiennent : la chlorophylle, le rouge de naphtaline, la brasilèine en solution sodique, la purpurine dans l'alun, le carmin de carthame, l'éosine, la purpurine en solution éthérée, la fluorescéine.

Les corps de cette classe sont caractérisés par de très-fortes bandes d'absorption, dont une au moins reste nette dans le

(1) *Pogg. ann.* CLIX. 514.

spectre, même pour une très-grande dilution. Ce sont des corps à couleurs superficielles, mais à dispersion normale. Ils sont verts, rouges, orangés, jaunes. Quand on les éclaire par un spectre, la lumière émise par fluorescence présente une teinte invariable, quels que soient les rayons excitateurs.

2me *Classe.* — Corps dans lesquels chaque rayon homogène excite seulement les rayons qui ont une longueur d'onde plus grande que celle du rayon excitateur ou seulement égale (*fluorescence du deuxième genre*).

A cette classe appartiennent : l'acide thiomélanique, la sandaraque, la solution de suie dans le sulfure de carbone, dans l'essence de térébenthine, l'éther thymoléthylphosphorique, l'acide sulfanthracénique, la diphénylamine, le sucre de malt, la teinture de curcuma, la teinture de quassia, la teinture de semences de stramoine, la solution de laque morine dans l'alun, la solution de bois de santal dans la soude, le gaïac, l'azotate d'urane, la solution alcoolique d'anthracène, le sulfate de quinine, le pétrole, la fraxine, l'esculine, l'acide chlorosulfanthracénique, le bichloranthracène.

Tous ces corps suivent la loi de Stokes; ils n'absorbent que la portion la plus réfrangible du spectre, ce qui les fait paraître jaunes, bruns ou même incolores lorsque l'absorption est limitée à la région la moins lumineuse (le violet), ou aux radiations ultraviolettes. Quand on les éclaire par un spectre, la lumière émise par fluorescence varie de nuance et même de couleur suivant les rayons excitateurs.

3me *Classe.* — Corps dont le spectre fluorescent consiste en deux parties, dont l'une affecte la fluorescence du premier genre, l'autre la fluorescence du second genre (*fluorescence composée*).

A cette classe appartiennent le vert, le bleu et le rouge de chamœléine, l'orseille, le tournesol, la fluoraniline, la brasiléine.

Les corps de cette classe montrent, comme ceux de la première, de fortes bandes d'absorption et de vives couleurs; ils sont verts, bleus, violets, rouges, orangés. Leur spectre fluorescent consiste en deux parties; l'une, la moins réfrangible, est uniformément colorée dans toute son étendue, l'autre, la plus réfrangible, présente une série de nuances. Ces corps se comportent comme des mélanges de substances de la première et de la deuxième classe; beaucoup d'entre eux, en effet, sont des mélanges; mais il n'est pas encore démontré qu'il en soit ainsi pour tous.

M. Hagenbach (1), M. Lamansky (2) et, d'abord, M. Lubarsch (3), ont soutenu contre M. Lommel la rectitude absolue de la loi de Stokes.

M. Lubarsch (4) a ensuite attaqué les conclusions de M. Lamansky, et confirmé, avec M. Brauner, les résultats de M. Lommel.

Actuellement, la question n'est pas encore entièrement résolue.

Les rayons excitateurs de la fluorescence sont précisément ceux que la substance fluorescente absorbe. Aussi, en comparant le spectre étalé à la surface d'un corps fluorescent au spectre d'absorption de ce corps, constate-t-on que ce dernier est sombre là ou le premier est le plus lumineux. Il ne faut pas conclure de là que toute bande d'absorption correspond nécessairement à un maxima ou même à un phénomène de fluorescence; bien des milieux, le permanganate de potassium, entre autres, donnent de pareilles bandes sans être fluorescents; d'ail-

(1) *Ann. phys.* [2], VIII, 369.
(2) *Journ. de phys.*, VIII, 367.
(3) *Pogg. Ann.*, CLIII, 420.
(4) *Ann. phys.*, [2], IX, 665; XI, 46.

leurs, parmi les substances sensibles, l'azotate d'urane présente des bandes d'absorption qui ne correspondent à aucun maxima de fluorescence; certains corps (teinture de tournesol, dissolution de carmin dans la soude), produisent une absorption spéciale, distincte de celle qui provient de la fluorescence, et que l'on peut attribuer à la coexistence de principes indépendants du principe fluorescent.

CHAPITRE IV.

POUVOIRS ROTATOIRES.

Historique. — On savait déjà, par la belle découverte d'Arago (1), que la lumière polarisée, en traversant une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe, éprouve dans son plan de polarisation une déviation, différente pour les divers rayons simples; on connaissait aussi, grâce aux expériences de Biot (2), les lois qui régissent ce phénomène, lorsque, en 1815, le hasard, « ce grand promoteur des nouveautés physiques, » fit apercevoir à ce dernier physicien, dans des expériences entreprises pour un autre but, la même propriété dans l'essence de térébenthine. Biot attribua le phénomène « aux actions successives des particules même de l'essence (3). » Il constata, en effet, la proportionnalité entre la rotation et l'épaisseur traversée, l'indépendance entre cette rotation et l'état de repos relatif ou de mouvement des particules (4) et la persistance du pouvoir rotatoire, quand les particules sont séparées les unes des autres, sans décomposition, jusqu'à prendre l'état de vapeur en mouvement.

Biot étendit ses recherches à d'autres liquides; il fit voir que les sucres, les gommes, le camphre, les essences, dissous dans

(1) Mém. de l'Institut, 1811 (1), 93.
(2) Mém. de l'Institut, 1812 (1), 218.
(3) *Bull. de la soc. philomat.*, 1815, 190.
(4) Compt. rend., XVII, 1209.

des milieux inactifs (eau, alcool, éther, huiles grasses) forment des liquides composés, optiquement actifs, lesquels tiennent leur propriété nouvelle uniquement de la substance dissoute; «car, lorsque celle-ci peut être observée isolément, soit liquéfiée par la chaleur, soit solidifiée à l'état amorphe, sans être chimiquement décomposée, on trouve toujours que, dans ces divers états, ses particules constituantes ont, par elles-mêmes, la propriété de dévier le plan de polarisation des rayons lumineux qui traversent leur ensemble (1).»

Dans les nombreuses expériences qu'il fit de 1815 à 1832 sur les dissolutions, Biot crut constater que les molécules actives se disséminaient dans le dissolvant inactif comme dans un espace libre, sans en éprouver aucune action qui modifiât sensiblement leur faculté rotatoire, constituant ainsi un liquide mixte physiquement homogène, doué lui-même du pouvoir rotatoire.

Dans ces conditions, soient:

α, la déviation absolue qu'un pareil système imprime au plan de polarisation des rayons lumineux d'une certaine réfrangibilité ;

l, la longueur de la colonne liquide traversée;

δ, la densité de la solution à la température de l'expérience;

ε, la quantité de substance active contenue dans 1 gramme de solution;

en vertu du caractère moléculaire du phénomène, la déviation α est proportionnelle à l'épaisseur l et à la densité propre $\varepsilon\delta$ de la substance active dissoute, d'où

$$\frac{\alpha}{l\varepsilon\delta} = [\alpha] \qquad (a)$$

(1) Biot, *Ann. chim. phys.*, (3) LIX, 209.

$[\alpha]$ étant une constante, très-importante «comme *criterium* général des phénomènes rotatoires,» à laquelle Biot a donné le nom de *pouvoir rotatoire moléculaire* (1).

Pour appliquer la formule aux liquides physiquement homogènes, qui exercent par eux-mêmes le pouvoir rotatoire, quand on les observe isolément, il n'y a qu'à y faire $\varepsilon = 1$; alors l'expression se réduit à (2)

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta}.$$

Après avoir cru pendant de longues années à la constance du pouvoir rotatoire des substances actives en dissolution, Biot, en recourant à des artifices d'une grande délicatesse, reconnut, enfin, qu'il n'en était pas ainsi pour l'acide tartrique, pour le

(1) Cette expression pouvant prêter à l'équivoque, en éveillant l'idée d'une quantité liée au poids moléculaire de la substance active, plusieurs physiciens préfèrent celle de *pouvoir rotatoire spécifique*.

M. Krecke (*Arch. néerland.* VI, 354), réserve l'expression de pouvoir rotatoire moléculaire pour le produit

$$[\alpha] m.$$

M. Th. Thomsen (*Ber.*, 1880, 2264), pour la centième partie de ce produit $\frac{[\alpha]\ m}{100}$

m étant le poids moléculaire de la substance active.

(2) Dans un but de commodité pratique, on donne souvent à l'expression (a) l'une des formes :

$$[\alpha] = \frac{\alpha v}{lp} \quad \text{ou} \quad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\delta} \frac{p+q}{p}.$$

On voit facilement en effet que

$$\varepsilon\delta = \frac{v}{p} \text{ et } \varepsilon = \frac{p}{p+q},$$

si p et q désignent respectivement les poids de substance active et de dissolvant contenus dans un volume v de solution.

sucre de canne, pour l'essence de térébenthine, pour le camphre, etc. Ses nouvelles expériences le conduisirent à cette conclusion : « Que les substances douées du pouvoir rotatoire, lors» qu'elles sont dissoutes dans des milieux inactifs, qui ne les » attaquent pas chimiquement, contractent avec eux une com» binaison passagère, sans proportions fixes, laquelle impres» sionne toute leur masse et subsiste tant que le système mixte » conserve l'état de fluidité (1). »

Comme conséquence, la variabilité du pouvoir rotatoire avec la concentration devait être la règle générale de cette classe de phénomènes.

On sait parfaitement, aujourd'hui, que le pouvoir rotatoire d'un corps en dissolution, pour une radiation de réfrangibilité donnée, n'est pas une constante absolue; il est sous la dépendance d'un assez grand nombre de circonstances, telles que la température, la concentration, la nature du dissolvant, la présence de sels minéraux, le temps. Nous allons examiner successivement l'influence de chacune de ces conditions.

Influence de la température. — L'influence de la température sur le pouvoir rotatoire des liquides a été reconnue et étudiée d'abord par Biot dans les dissolutions d'acide tartrique (2).

Divers savants se sont ensuite successivement occupés de la même question, notamment :

Bouchardat, sur l'essence de térébenthine (3) et sur la quinine (4); Mitscherlich, sur les sucres lévogyres (5) ; M. Ger-

(1) *Ann. chim. phys.* (3), XXXVI, 257, 405 ; 1852.
(2) Compt. rend. XV, 92 ; XVI, 229; 1836 et 1837.
(3) *Ann. chim. phys.* (3), LIX, 273.
(4) Compt. rend., séance du 9 octobre 1843.
(5) Compt. rend. de l'Acad. de Berlin.

nez, sur les essences de bigarade, d'orange, de térébenthine (1); M. Tuchschmid, sur le sucre de canne, le sucre interverti, le camphre, l'acide tartrique (2); M. Krecke, sur l'acide tartrique et les tartres (3); M. Draper, sur la quinine et sur le monosulfate de quinine (4); M. O. Hesse, sur les alcaloïdes du quinquina (5); M. Casamajor, sur le sucre interverti (6); M. Landolt, sur le sucre interverti et sur les acides tartriques (7); M. E. Meissl, sur la galactose et sur la maltose (8).

Des observations faites, il résulte : que les variations de température sont sans influence sensible sur les pouvoirs rotatoires du sucre de canne, de la glucose, du camphre ; qu'elles agissent, au contraire, d'une façon plus ou moins marquée sur les pouvoirs rotatoires de la lévulose, de la galactose, des essences de térébenthine, de bigarade, d'orange, des alcaloïdes du quinquina, des acides tartriques.

Nous donnons ci-après, pour un certain nombre des substances, les relations empiriques entre la température et le pouvoir rotatoire :

I. *Sucre interverti :*

$$[\alpha]_D = -(27,85 - 0,3191\ t) \qquad \text{(Kohlrausch)} ;$$

avec la flamme du sodium :

$$\alpha_t = \alpha_0 \left(1 - \frac{0,10985\ t}{9,5911}\right)$$

(1) Compt. rend. LVII. 1108; 1864.
(2) *J. prakt. chem.* (2), II, 235 ; 1870.
(3) *J. prakt. chem.* (2), V, 6.
(4) *Sill. am. j.* (3), XI, 42; 1876.
(5) *Ann. chem.* CLXXXII, 128 ; *N. rep. pharm.*, XXV. 577 ; 1876.
(6) *Chem. news.* XXXIX, 212, 234; 1879.
(7) *Ber.*, 1880, 2329.
(8) *J.pr. chem.*; XXII, 100, 1880 et XXV, 114-130.

avec la teinte sensible :

$$\alpha_t = \alpha_0 \left(1 - \frac{0,50578\, t}{44,16035}\right) \quad \text{(Tuchschmid);}$$

$$[\alpha]_j = 32,472 - 0,368\, t.$$

$$\alpha_j = -44 + \frac{t}{2} \quad \text{(Clerget, Cajamajor);}$$

II. *Galactose :*

$$[\alpha]_D = 83,883 - 0,0785\, p - 0,209\, t \quad \text{(E. Meissl);}$$

Pour $t =$ de 10° à 30°, $p =$ de 4,89 à 35 36 gr.

III. *Maltose :*

$$[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837\, p - 0,095\, t \quad \text{(E. Meissl).}$$

Pour $t =$ de 15° à 35°, $p =$ de 4,95 à 34,95 gr.

IV. *Essences de térébenthine, d'orange, de bigarade :*

$$[\alpha] = a - bt - ct^2 \quad \text{(Gernez);}$$

Jusqu'à 150°, c étant très-petit.

V. *Acides tartriques* (1) :

$$[\alpha] = A + Be \quad \text{(Biot, Arndtsen);}$$

A varie continûment avec la température, B en est indépendant.

(1) Suivant M. Tuchschmid, la rotation des solutions d'acide dextroracémique augmente avec la température, assez rapidement jusqu'à 27°8, puis d'une façon notablement plus lente. La courbe figurative montre un coude à 27° 8.

Suivant M. Krecke (*Arch. Néerland* VI, 354), le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique croît avec la température pour tous les

Pour l'acide droit:

t =	6°	10°	15°	20°	22°5	25°
A_r =	— 2,239—	1,572—	0,869—	0,278—	0,000+	0,225

Pour l'acide gauche, les signes seraient inverses (Biot).

Influence de la concentration. — Biot le premier a signalé l'influence de la concentration sur le pouvoir rotatoire. Ses recherches ont porté :

Sur l'acide tartrique dissous dans l'eau, et dans les alcools éthylique ou méthylique (1), sur le sucre en solution aqueuse; sur l'essence de térébenthine dissoute en diverses proportions dans l'alcool ou dans l'huile d'olive blanchie à la lumière, enfin, sur le camphre en dissolutions alcoolique et acétique (2).

Biot avait montré que, pour les radiations rouges entre *B* et *C*, le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique était relié à la proportion du dissolvant par l'expression linéaire :

$$[\alpha]_r = A + Be.$$

Il avait annoncé que le pouvoir rotatoire du sucre augmentait légèrement avec la quantité d'eau; que celui de l'essence de

rayons du spectre, mais d'une manière très-différente suivant la concentration. La valeur actuelle étant de 1 à 0°, devient à 100°:

Pour les radiations	C	D	E	b	F
à 50 °/₀ d'acide	2.3	2.5	2.7	3.1	3.4
à 40 °/₀ ---	3.2	3.2	3.0	---	3.2

Dans le deuxième cas, la rotation est à peu près indépendante de la radiation ; dans le premier, elle croit avec la réfrangibilité.

(1) *Mém. de l'Acad. des sciences* XV, 93 ; XVI, 229 ; 1836 et 1837 ;
(2) Compt. rend., XXXV, 233, 1852.

térébenthine présentait des indices de variation encore très-faibles, mais un peu plus sensibles avec les proportions des dissolvants; que celui du camphre décroissait linéairement à mesure que la quantité relative des dissolvants devenait plus grande, et qu'ainsi la variabilité du pouvoir rotatoire avec la concentration devait être la règle.

M. Arndtsen (1) a repris les expériences de Biot et est arrivé aux résultats suivants:

Le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique en solution aqueuse ou alcoolique varie régulièrement avec la quantité de dissolvant; l'expression linéaire de Biot convient pour toutes les radiations.

Le pouvoir rotatoire du sucre de canne est rigoureusement constant pour toutes les radiations, quelle que soit la quantité d'eau.

Le pouvoir rotatoire du camphre décroît progressivement avec la concentration et se présente comme une fonction régulière de la quantité d'alcool.

Les recherches ultérieures de M. Tuchschmid (2), de M. Landolt (3) et de M. Hesse (4) ont confirmé les résultats de Biot et de M. Arndtsen en ce qui concerne la variabilité du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique avec la concentration.

Ces savants ont respectivement proposé les formules empiriques suivantes:

$$[\alpha]_D = 0,381 + 8,87\, q + 0,02$$

(température $= 15°8$, $q =$ quantité d'acide dans 1 de solution);

$$[\alpha]_D = 15°,06 - 0,151 \,.\, c.$$

(1) *Ann. chim. phys.* (3) LIV, 403 ; 1858.
(2) J. *pr. chem.*, (2), 235.
(3) *Deutsch. chem. Ges. Ber.*, 1873, 1073.
(4) *Ann. chem.*, CLXXVI, 89, 189.

(c = nombre de grammes contenus dans 100^{cc} de la solution)

$$[\alpha]_D = 14,90 - 0,14\,p.$$

(température $= 7°5$ *c.*; p = nombre de grammes de substance active dans 100^{cc} de solution, = de 5 à 15).

En ce qui concerne le sucre de canne, le fait de la constance du pouvoir rotatoire, affirmé par Arndtsen, n'a pas été confirmé par MM. Hesse (1), Tollens (2), et Schmitz (3). Les formules empiriques proposées par ces savants sont respectivement:

$$\text{I. } [\alpha]_D = +\,68°65 - 0,828p + 0,1154p^2 - 0,005417p^3.$$

$$\text{II. } \begin{cases} A.\ [\alpha]_D = 66,8102 - 0,015553\,p. - 0,000052462\,p^2 \\ B.\ [\alpha]_D = 66,386 + 0,015035\,p. - 0,0003986\,p^2 \end{cases}$$

La formule A convient pour des concentrations comprises entre $p = 0$ et $p = 18$; la formule B convient depuis $p = 18$ jusqu'à $p = 69$ (p = nombre de grammes dans 100 grammes de solution); en adoptant la notation de M. Landolt, dans laquelle $q = 100 - p$, les formules I et II deviennent:

$$\begin{cases} A'\ [\alpha]_D = 64,7303 + 0,026045\,q - 0,000052\,462\,q^2 \\ B'\ [\alpha]_D = 63,9035 + 0,064685\,q - 0,000\,3986\,q^2 \end{cases}$$

$$\text{III. } [\alpha]_D = 64,156 + 0,051596\,q - 0,00028052\,q^2$$

(q = le nombre de grammes d'eau dans 100 grammes de solution étant compris entre 5 et 35, et la température étant 20°).

En appelant c le nombre de grammes de sucre dans 100^{cc} de solution, on a, pour $c = 10$ jusqu'à 86:

(1) *Ann. chem.*. CLXXVI, 89, 189; 1875.
(2) *Ber.* 1877, 1403.
(3) *Ber.* 1877, 1414.

$[\alpha]_D = 66,453 - 0,00123621 c - 0,000117037\ c^2$;

Pour $c = 2.5$ jusqu'à 27.6:

$[\alpha]_D = 66,541 - 0,00841532\ c$.

L'étude de la variabilité du pouvoir rotatoire du camphre avec la concentration a été reprise par MM. Tuchschmid (1), Montgolfier (2), M. Hesse (3), M. Landolt (4).

La formule d'interpolation proposée par ce dernier savant pour des solutions alcooliques contenant de 45 à 90 grammes de camphre pour 100 grammes de solution, est:

$$[\alpha]_D = 54,58 - 0,1614\ q + 0,0003690,\ q^2.$$

Diverses autres substances ont été étudiées à ce point de vue, notamment la lactose, la glucose de diverses provenances, le groupe de la santonine, les alcaloïdes de l'opium et du quinquina par M. Hesse (5); les essences de térébenthine, la nicotine, le tartrate d'éthyle, par M. Landolt (6). Nous citerons encore la glucose hydratée, pour laquelle M. Tollens (7) a donné la formule d'interpolation:

$$[\alpha]_D = 47,925 + 0,01553\ p + 0,0003883\ p^2\ (8).$$

Influence de la nature du dissolvant. — Biot avait signalé

(1) *J. pr. chem.* (2), II, 235.
(2) *Bull. soc. chim.* (2), XXII, 487.
(3) *Loc. cit.*
(4) *Deutsch. chem. ges. Ber.*, 1876, 901-914.
(5) *Loc. cit.*
(6) *Loc. cit.*
(7) *Deutsch. gem. gers. Ber.*, 1876.
(8) Suivant Hoppe Seyler (*Zeitschr. anat. chem.*, 1875), la concentration serait sans influence sensible sur le pouvoir rotatoire du sucre de raisin.

« la variabilité du pouvoir rotatoire spécifique dans l'intensité, le sens, à une même température, quand la substance active est placée dans des dissolvants inactifs de diverses natures. »

Bouchardat avait découvert plusieurs exemples de ces faits dans les solutions des alcaloïdes (1).

M. F.-V. Jodin (2), recherchant l'influence que les substances optiquement inactives exercent sur le pouvoir rotatoire des sucres, avait trouvé que la présence de l'alcool amoindrit considérablement le pouvoir rotatoire de la saccharose intervertie par les acides ou les ferments; que cette influence se portait uniquement sur la partie gauche du sucre interverti, c'est-à-dire sur la lévulose, mais qu'elle était sensiblement nulle sur la dextrose aussi bien que sur le sucre de canne lui-même.

Mais l'influence de la nature des dissolvants optiquement inactifs sur le pouvoir rotatoire des substances actives dissoutes, a été surtout étudiée par M. Oudemans (3). Les expériences ont été faites à une température de 17° à 18° centig.

M. Oudemans a trouvé que pour certains corps, la phlorizine, par exemple, le pouvoir rotatoire reste constant indépendamment de la nature du dissolvant; pour d'autres (sucre de canne, essence légère de cubèbe), les différences signalées sont très-faibles et ne dépassent peut-être pas de beaucoup les limites des erreurs d'expérience; mais il en est tout autrement pour les alcaloïdes et leurs sels; pour la brucine, notamment, le pouvoir rotatoire de la solution dans le chloroforme est plus que le triple du pouvoir correspondant de la solution alcoolique.

Les résultats sont encore plus curieux quand le dissolvant est un mélange de deux liquides inactifs; les modifications

(1) *Ann. chim. phys.* (3), IX, 213.

(2) *Bull. soc. chim.* (2), I, 432. — Compt. rend., LVIII, 613.

(3) *Pogg. ann.*, CXLVIII, 337, 1873; *Ann. chem. u. pharm.*, CLVI, 65 ; *Chem. news.*, XXVII, 300.

produites peuvent être tout à fait différentes de celles que l'on serait enclin à conclure de leurs actions individuelles.

M. Oudemans ayant par mégarde ajouté quelques gouttes d'alcool à la solution chloroformique de cinchonine, reconnut avec surprise que le pouvoir rotatoire avait subi une variation considérable. C'est ainsi qu'il fut amené à étudier le pouvoir rotatoire spécifique de la cinchonine dissoute dans des mélanges de chloroforme et d'alcool de même concentration, mais de composition centésimale différente; les principaux résultats sont contenus dans le tableau suivant:

Composition du dissolvant					$[\alpha]_D$
100,00	pour 100	$CHCl^3$.........	0,00	C^2H^6O...........	+ 212°,0.
99,66	»	»	0,34	»	+ 216°,3.
98,74	»	»	1,26	»	+ 226°,4.
86,95	»	»	13.05	»	+ 237°.0.
65,00	»	»	35,00	»	+ 229°,5.
0,00	»	»	100,00	»	+ 228°,0.

Ainsi, on peut, dans la dissolution alcoolique de cinchonine, remplacer à peu près la moitié de l'alcool par du chloroforme sans produire une grande variation dans le pouvoir rotatoire de l'alcaloïde; si au contraire, dans une dissolution chloroformique, on remplace $\frac{1}{300}$ du dissolvant par de l'alcool, le pouvoir rotatoire s'élève de plus de 4°. Le maximum de rotation correspond à un dissolvant composé de 90 % de chloroforme et de 10 % d'alcool (1).

(1) En se fondant sur onze expériences faites sur des mélanges en proportions diverses d'alcool et de chloroforme, M. Oudemans a construit la courbe des variations du pouvoir rotatoire de la cinchonine en fonction des quantités d'alcool ajoutées à la solution chloroformique.

La solubilité de la cinchonine dans des mélanges d'alcool et de

Ces faits montrent l'importance indispensable qu'il faut attacher à la pureté des dissolvants, quand il s'agit de déterminer les pouvoirs rotatoires spécifiques.

Influence des matières minérales. — Les modifications des pouvoirs rotatoires dues à l'existence de substances inactives dans des dissolutions de corps actifs sont le résultat de réactions d'ordre chimique ou simplement d'ordre physique entre les molécules en présence.

Dans le cas de réaction chimique, le fait n'a rien de surprenant, la formation de composés nouveaux ayant pour conséquence naturelle la manifestation de propriétés spécifiques nouvelles. Mais les réactions chimiques qui interviennent ici ne sont pas toujours très-nettement apparentes, et il peut arriver que les changements survenus dans les caractères optiques en soient les signes les plus manifestes.

A titre d'exemples, dans ce genre de phénomènes, nous citerons les substances sur lesquelles les expériences ont plus particulièrement porté : l'acide tartrique, la mannite, les sucres.

Biot (1) a fait voir que si l'on examine une série de solutions tartroboriques formées de telle façon que le rapport du poids de l'acide tartrique au poids de l'eau demeure constant dans toutes les solutions de la série, le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ de l'acide tartrique dans chaque solution est lié au poids β de l'acide borique contenu dans l'unité de poids de la même solution par la relation

$$[\alpha]_r = A + \frac{B\beta}{\beta + c}$$

chloroforme suit une marche analogue, seulement le maximum de solubilité (5,9 %) correspond à 20 % d'alcool.

(1) *Ann. chim. phys.*, (3), XI, 82.

M. Viguou (1) a démontré que cette relation est applicable aux solutions mannitoboraciques.

M. Bouchardat a étendu à quelques autres borates l'observation de M. Viguou sur le borate de sodium.

MM. Müntz et Aubin (2) ont montré que non seulement les borates, mais, d'une part, les sels métalliques en général et particulièrement les sels alcalins et alcalinoterreux, d'autre part, les alcalis, agissent sur les propriétés optiques de la mannite : les premiers la rendent dextrogyre, les seconds lévogyre ; l'influence dure juste autant de temps que la présence du corps ajouté ; ainsi, il suffit de neutraliser l'alcali par un acide pour que la rotation devienne dextrogyre de lévogyre qu'elle était.

En ce qui concerne les solutions des sucres, M. Jodin (3) a démontré que la présence de la chaux diminue aussi bien le pouvoir rotatoire lévogyre de la lévulose que le pouvoir rotatoire dextrogyre de la dextrose et de la saccharose, et qu'en conséquence l'affaiblissement doit être maximum, toutes choses égales d'ailleurs, pour le sucre interverti.

M. A. Müntz (4) a trouvé que les sels alcalins et alcalino-terreux, sans agir chimiquement sur la saccharose, en abaissent cependant, avec une intensité très-variable, le pouvoir rotatoire. Les sels des métaux lourds, tels que ceux de zinc, de plomb, ont une action beaucoup moins marquée, quelquefois nulle.

Un grand nombre de sels (sulfate de sodium, de potassium, d'ammonium, de magnésium ; nitrates et acétates des mêmes métaux ; phosphates alcalins, chlorate, sulfite et hyposulfite de sodium ; chlorures de calcium, de magnésium, de barium, etc.), doivent être à dose assez forte pour produire un effet marqué ;

(1) Compt. rend., LXXVIII, 148 ; 1874.
(2) Compt. rend., LXXXIII, 1213 ; 1876.
(3) *Bull. soc. chim.*, (2), I, 432. — Compt. rend., LVIII, 613 ; 1874.
(4) Compt. rend., LXXXII, 1334 ; 1876.

il faut en introduire jusqu'à 20 ou 30 % dans la liqueur sucrée pour diminuer le pouvoir rotatoire de 3° ou 4°; quelques-uns même employés dans ces proportions, ne le diminuent que de 1° ou 2°. D'autres sels, comme le borate, le carbonate et le chlorure de sodium, le carbonate de potassium, etc., ont une influence plus considérable. C'est surtout sur ces derniers qu'ont porté les observations de M. Müntz.

Les expériences avec le chlorure et le carbonate de sodium ont montré:

1° Que le pouvoir rotatoire de la saccharose est sensiblement constant pour une même quantité de sel dissous dans un même volume de liquide, quel que soit d'ailleurs le rapport du sel au sucre.

2° Que la diminution du pouvoir rotatoire est jusqu'à un certain point proportionelle à la quantité de sel dissous.

Le borax agit autrement; son influence est plus considérable sur les solutions étendues que sur les solutions concentrées.

L'acétate neutre de plomb est tout-à-fait indifférent, même à la dose de 25 grammes dans 100^{cc} de solution.

L'influence de la chaux, qui du reste agit chimiquement, est considérable: l'addition de 3^{gr} 274 de cette base à 100^{cc} d'une solution de sucre à 10 % abaisse le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D$, à 54° 8.

La connaissance de ces faits est d'une grande importance en saccharimétrie.

Influence du temps — L'influence du temps sur la valeur du pouvoir rotatoire a été signalée à propos des essences et de certains sucres.

On a constaté que le pouvoir rotatoire augmente encore après deux mois dans les solutions d'essences dans l'alcool.

Les solutions aqueuses de lactose, de galactose, de glu–

cose, etc., récemment préparées, ont un pouvoir rotatoire à droite plus fort que celles qui ont été abandonnées à elles-mêmes pendant quelque temps.

Le pouvoir rotatoire de la lactose récemment dissoute est au pouvoir rotatoire constant comme 8 est à 5 (Dubrunfaut, Schmœger), comme 3 est à 2 (Hesse).

Pour la dextrose, ce rapport est égal à 2.

D'après M. Meissl (1), le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ de la galactose en solution aqueuse récente contenant 14 gr. 82 de sucre dans 100^{cc} est compris, à la température de 17°,5, entre 130° et 140°. Au bout de 7 heures, il atteint un minimum constant de 81°,3.

Inversion du pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire d'une substance active peut subir l'inversion lorsque les conditions multiples, dont il dépend, ou l'une d'elles, viennent à éprouver des variations suffisantes. C'est ce qui a été observé, notamment, pour les substances suivantes :

I. *Acide tartrique.* — Biot (2) avait déjà constaté que cet acide, observé optiquement, depuis l'état de liquidité jusqu'après sa solidification par le refroidissement, à l'état amorphe, manifestait d'abord une rotation à droite qui, très-énergique au début, s'affaiblissait graduellement, puis s'intervertissait.

L'équation linéaire

$$[\alpha]_r = A + Be$$

par laquelle il exprimait les pouvoirs rotatoires de l'acide dissous en fonction des proportions d'eau, laisse prévoir l'inversion, pour des quantités d'eau suffisamment faibles, en tenant

(1) *Journ, f. pr. chem.*, XXII, 102.
(2) Compt. rend., XV, 229.

compte des valeurs de A, négatives au-dessous de 22°5 et croissantes en grandeur absolue pour des températures décroissantes. En pratique, les valeurs de *e*, limitées par la solubilité de l'acide, n'ont pas pu atteindre la petitesse nécessaire.

Biot avait signalé l'affaiblissement du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique sous l'influence des acides. M. Landolt (1) a cherché, mais en vain, à utiliser cette propriété pour produire l'inversion. Après plusieurs tentatives infructueuses, il est enfin parvenu au résultat: une solution de 8, 4 °/₀ d'acide dans un mélange d'éther et d'acétone anhydre à 20° a produit une déviation de — 0°,16 pour une épaisseur de 20 centimètres.

II. *Acide malique.* — L'inversion du pouvoir rotatoire de l'acide malique ordinaire s'effectue par le simple changement de la concentration (2). Cet acide, en solution très-étendue, possède un pouvoir rotatoire égal à environ — 3° pour la lumière du sodium; la rotation diminue à mesure que la concentration augmente: elle est à peu près nulle lorsque la solution contient 34 °/₀ d'acide et passe à droite pour les liqueurs très-concentrées; le pouvoir rotatoire de l'acide pur est + 5°,8. Les formules suivantes résument les expériences de M. Landolt et de M. Schneider, pour des concentrations allant jusqu'à 70:

$$[\alpha]_D = 5,801 - 0,09\, q,$$
$$[\alpha]_D = 5,891 - 0,08959\, q.$$

Le malate neutre de sodium (G.-H. Schneider) montre des phénomènes analogues; la formule suivante, applicable pour des solutions renfermant de 5 à 65,5 °/₀ de sel :

$$[\alpha]_D = 15°,202 - 0°,3522\, q + 0°,0008184\, q^2,$$

(1) *Ber.*, 1880; 2329.
(2) Landolt, *Ibid.*; G.-H. Schneider, *Ber.*, 1880, 620.

indique que les solutions étendues sont lévogyres, que vers 47,43 °/ₒ de sel, la rotation est nulle et que des solutions plus concentrées sont dextrogyres.

III. *Asparagine et acide aspartique.* — Ces substances, en solutions acétiques, se comportent comme l'acide malique. Exemple:

MOLÉCULES				MOLÉCULES			
acide aspartique	acide acétique	eau	$[\alpha]_D$ à 20°	acide aspartique	acide acétique	eau	$[\alpha]_D$ à 20°
1	1	300	— 3,52	1	—	280	— 4,04
1	5	»	— 1,45	1	1	284	— 3,11
1	10	»	0	1	3	»	— 0,38
1	15	»	+ 1,13	1	5	»	+ 0,18
1	20	»	+ 2,70	1	10	»	+ 1,74

IV. *Sucre interverti.* — La simple élévation de température suffit pour changer le sens de son pouvoir rotatoire (Clerget, Tuchschmid, Casamajor): c'est que la rotation de la lévulose diminue rapidement, tandis que celle de la dextrose ne change pas quand la température s'élève. Les dissolutions alcooliques éprouvent plus facilement l'inversion, sous l'influence de la chaleur, que les dissolutions aqueuses (1). Pour mettre ce fait en évidence, M. Landolt dissout 19 gr. de saccharose dans 15^{cc} d'eau, ajoute 5^{cc} d'acide acétique glacial, chauffe quelque temps dans un bain-marie et étend à 100^{cc} avec de l'alcool absolu. La solution contient alors 20 gr. de sucre interverti. Observée dans un tube de polarisation de 20 c. m. de longueur, elle donne:

Températures.	Rotations pour D.
20°	— 1,9°
30°	— 0,9°
40°	+ 0,2°
50°	+ 1,3°
60°	+ 2,2°

(1) Jodin, *J. B.* f. 1864, 573.

Peut-on déduire le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance active de l'examen optique de ses dissolutions? — En présence d'une telle variabilité, M. Landolt s'est demandé si le pouvoir rotatoire spécifique d'une substance active pouvait être valablement déduit de l'examen optique de ses dissolutions et quel degré d'exactitude comporteraient alors les déterminations. Les conclusions de ses nombreuses recherches (1) sont les suivantes:

1° Le pouvoir rotatoire des corps actifs éprouve, par une dilution croissante avec un liquide inactif, une variation continue, tantôt positive (essence de térébenthine, tartrate d'éthyle), tantôt négative (nicotine, camphre).

2° De l'observation optique d'un nombre suffisant de solutions, on peut déduire le pouvoir rotatoire spécifique des substances actives dissoutes.

3° Dans chaque détermination, on obtient toujours, indépendamment du dissolvant choisi, un terme constant.

4° Les déterminations comportent d'autant plus d'exactitude que l'on opère sur des dissolutions plus concentrées et que le changement produit par la dilution est plus faible.

M. Landolt représente par:

d la densité de la substance active pure ou de la dissolution.

c la concentration, c'est-à-dire, le nombre de grammes de substance active dans 100 centimètres cubes de solution;

p le tant pour cent *(Procentgehalt)*, c'est-à-dire, le nombre de grammes de substance active dans 100 grammes de solution;

$q = 100 - p$ le nombre de grammes de substance inactive (dissolvant) dans 100 grammes de solution.

(1) *Deuts. chem. Ges. Ber.* 1876, 901, 914, *ann. chem.* CLXXXIX, 241.

Les expressions du pouvoir rotatoire spécifique affectent alors les formes suivantes :

1° Pour les substances actives à l'état de pureté :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld} ,$$

2° Pour les dissolutions ou les mélanges :

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld\frac{p}{100}} = \frac{\alpha}{l\frac{c}{100}} .$$

Pour montrer comment, par l'observation de dissolutions de concentrations diverses, on arrive à exprimer, par une formule d'interpolation, la loi de dépendance entre $[\alpha]$ et p ou mieux entre $[\alpha]$ et q, nous choisirons, parmi les nombreuses déterminations de M. Landolt, l'exemple relatif aux dissolutions alcooliques de camphre :

DISSOLVANT	Solutions N°	Camphre p	Alcool q	Densité d	Rotation pour l=2,1979 à 20° α	$[\alpha]_D$
	I	54,7281	45,2719	0,88021	50°.634	47°.823
	II	49,8142	50.1858	0.87194	44°,806	46°,934
Alcool.	III	30,1620	69,8380	0,84031	25°,013	44°,901
	IV	15,0920	8,49080	0.81752	11°,840	43°,661
	V	9.6883	90,3117	0,80943	7°,378	42°,806

Des valeurs numériques de q et de $[\alpha]_D$ on déduit la formule d'interpolation :

$$[\alpha]_D = 54,38 - 0,1614.\ q + 0,0003690.\ q^2.$$

Le pouvoir rotatoire spécifique du camphre pur

$$[\alpha]_D = 54,38,$$

s'obtient en faisant $q = o$.

Des recherches semblables, faites avec six autres dissolvants ont fourni une valeur presque identique oscillant entre 55,2 et 56,2. La moyenne générale a donné pour le pouvoir rotatoire spécifique du camphre à 20°, pour la lumière correspondant à la ligne *D*:

$$[\alpha]_D = 55°6.$$

Pose-t-on $q = 100$, on obtient pour $[\alpha]$ la valeur limite que ce coefficient atteint par une dilution indéfinie. On trouve

$$[\alpha]_D = 41°9.$$

D'une manière générale, le pouvoir rotatoire spécifique des substances actives en dissolution s'exprime par l'équation empirique

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2$$

dans laquelle C est le plus souvent très-petit ou nul, B est tantôt positif, tantôt négatif.

On peut aussi, en portant des observations faites sur diverses dissolutions plus ou moins étendues, déterminer la courbe (1) des pouvoirs rotatoires, en prenant ceux-ci pour ordonnées et pour abscisses le *procentgehalt* de substance active. On constate alors que, pour toutes les dissolutions, les courbes partent d'un même point, de même que toutes les formules empiriques ont sensiblement le même terme A, indépendant de la variable: c'est ce terme constant qui représente le pouvoir rotatoire spécifique du corps pur, quels que soient les dissolvants qu'on ait employés pour l'observer en dissolution.

(1) Les variations de $[\alpha]$ sont représentées en général par des droites ou par des lignes à courbures peu prononcées, excepté pour la dissolution de nicotine dans l'eau, qui donne une courbe très-accentuée, dont la convexité est tournée vers l'axe des x, les valeurs de $[\alpha]$ étant successivement:

pour $q =$	0	20	40	60	80	100
$[\alpha]_D =$	161°,3	112°	89°	82°	77°	74°,1

Voici les résultats de M. Landolt sur l'esssence de térébenthine, la nicotine, le tartrate d'éthyle, le camphre:

I. *Essence de térébenthine française* (1), lévogyre $T = 160°-162°$, $D = 0,8629$ à 20°:
pure,

$$[\alpha]_D = 37°.010$$

dissoute, $q =$ de 10 à 90 :

1° dans l'alcool, $D = 0,7957$: $[\alpha]_D = 36,974 + 0,0048164\,q + 0,0001331\,q^2$

2° » benzol, $D = 0,88029$: $[\alpha]_D = 36,970 + 0,021531\,q + 0,000066727\,q^2$

3° » ac. acét. $D = 1,0502$: $[\alpha]_D = 36,894 + 0,024553\,q + 0,0001368\,q^2$

II. *Essence de térébenthine américaine*, dextrogyre, $D = 0,91083$:
pure,

$$[\alpha]_D = 14°,147$$

dissoute dans l'alcool, $q =$ de 27.52 à 78:

$$[\alpha]_D = 14°,173 + 0,01782\,q$$

III. *Nicotine*, lévogyre, préparée avec la nicotine du commerce, par distillation dans un courant d'hydrogène; incolore; $T = 246°,6 - 246°8$; $D = 1,01101$ à 20°:
pure,

$$[\alpha]_D = 161°.55$$

mêlée avec:

1° alcool, $q =$ de 10 à 85 : $[\alpha]_D = 160,83 - 0,22236\,q$

2° eau, $q =$ de 10 à 91 : $[\alpha]_D = 115,019 - 1,70607\,q$

$$+ \sqrt{2140,8 - 108,867\,q + 2,5572\,q^2}$$

(1) $T =$ température d'ébullition.
$D =$ densité.

IV. *Tartrate d'éthyle*, dextrogyre, $D = 1,1989$:
pur,

$$[\alpha]_D = 8°,306,$$

mêlé avec:

1° alcool, $D = 0,7962$, $q = 22 — 64 — 78$:

$$[\alpha]_D = 8,409 + 0,018667\, q;$$

2° alcool méthylique, $D = 0,80915$, $q =$ de 23 à 85:

$$[\alpha]_D = 8,418 + 0,062466\, q — 0.00034786\, q^2.$$

3° eau, $q = 30, 60, 86$:

$$[\alpha]_D = 8,090 + 0.20032\, q.$$

V. *Camphre*, dextrogyre, purifié par sublimation, point de solidification après fusion = 75°, $T =$ 204°, dissous dans:

1° ac. acétique, $q = 35, 60, 84$:

$$[\alpha]_D = 55,49 — 0,13723\, q$$

2° éther acétique, $q = 46, 65, 85$:

$$[\alpha]_D = 55,15 — 0,04383\, q$$

3° éther chloracétique, $q = 46, 69, 86$:

$$[\alpha]_D = 55,70 — 0,06685\, q.$$

4° benzol, $q = 37, 50, 76$:

$$[\alpha]_D = 55,21 — 0,1630\, q.$$

5° Diméthylaniline, $q = 43, 64, 85$:

$$[\alpha]_D\, 55,78 — 0,1491\, q.$$

6° alcool méthylique, $q = 51, 70, 89$:

$$[\alpha]_D = 56,15 — 0,1749\, q + 0,0006617\, q^2,$$

7° alcool éthylique, $q =$ de 45 à 90:

$$[\alpha]_D = 54,38 — 0,1614\, q + 0,0003690\, q^2.$$

La différence, pour chaque substance, entre les deux valeurs limites de [α], c'est-à-dire entre les valeurs que ce coefficient affecte quand $q = 0$ et quand $q = 100$ est plus ou moins grande, et tantôt positive, tantôt négative. On peut s'en convaincre à l'aspect du tableau suivant:

Susbtances.	Dissolvants.	pour $q=0$.	pour $q=100$.	Différences.
Essence de térébenthine. L.	o...............	37,01	» »	+ » »
	alcool..........	36,97	38,79	+ 1,82
	benzol	36,97	39,79	+ 2,82
	acide acétique...	36,89	40,72	+ 3,83
	moyenne...	36,94		
Essence de térébenthine D.	o..............	14,15	» »	
	alcool..........	14,17	15,35	+ 1,18
	moyenne...	14,16		
Tartrate d'éthyle D.	o......... ...	8,31	»	
	alcool..........	8,27	10,13	+ 1,92
	esprit de bois...	8,42	11, 19	+ 2.77
	eau............	8,09	28,12	+ 20,03
	moyenne...	8,26		
Camphre D.	acide acétique...	55, 5	41, 8	— 13, 7
	éther acétique...	55, 2	50, 8	— 4, 4
	» » 1-chloré..	55, 7	49, 0	— 6, 7
	benzol..........	55, 2	38, 9	— 16, 3
	2-méthylaniline.	55, 8	40, 9	— 14, 9
	esprit de bois...	56, 2	45, 3	— 10, 9
	alcool..........	54, 4	41, 9	— 12, 5
	moyenne...	55,4		
Nicotine L.	o.............	161, 5	» »	
	alcool.........	160,83	138,59	— 22,24
	eau...........	161,29	74,13	— 87,16
		161.06		

Dispersion rotatoire.

Biot avait cru pouvoir conclure des mesures qu'il avait exécutées sur le quartz, que la rotation du plan de polarisation était inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde de la radiation employée (1).

Ses recherches ultérieures sur diverses substances le confirmèrent d'abord dans cette idée. Plus tard, il découvrit que l'acide tartrique exerce une dispersion tout à fait exceptionnelle (2).

(1) Mém. de l'institut, 1812, (1), 218.

(2) Biot (*Ann. chim. phys.*, (3) LIX, 232), dit qu'avec les solutions d'acide tartrique « les plans de polarisation les plus déviés appartiennent aux rayons verts, les moins déviés aux rayons violets ; les autres se répartissent entre ces deux-là, dans un ordre qui varie avec le dosage. »

Il ajoute qu'après l'addition de quelques millièmes d'acide borique, « la loi de dispersion des plans de polarisation qui est particulière à l'acide tartrique a disparu. Elle est remplacée par la loi générale. »

M. Arndtsen (*loc. cit.*) a repris les expériences de Biot, en rapportant la couleur aux principales raies du spectre, d'après la méthode de M. Broch. Il est arrivé aux conclusions suivantes : l'acide amorphe est dextrogyre pour les radiations les moins réfrangibles jusqu'à E; lévogyre pour les radiations plus réfrangibles ; cette anomalie tend à s'effacer par la dissolution de l'acide dans une quantité croissante d'eau. Si $e = 0{,}50$, la solution est dextrogyre pour toutes les couleurs, mais la rotation augmente depuis le rouge jusqu'aux rayons E; elle diminue ensuite pour les rayons plus réfrangibles. Les mêmes singularités se retrouvent chez les solutions éthérées ou alcooliques de l'acide.

M. F.-W. Krecke (*Arch. néer.*, VII, 97) a établi que l'irrégularité propre à l'acide tartrique, de dévier davantage les rayons verts que les rayons plus et moins réfrangibles, disparait avec l'élévation de la

Il s'aperçut aussi que le camphre, dissous dans l'alcool et dans l'acide acétique, disperse suivant un mode très-notablement différent du quartz, du sucre et des huiles essentielles, mais sans indiquer la nature de ce mode de dispersion particulier (1).

Les expériences de Biot ne se référant pas aux raies fixes du spectre, mais aux couleurs définies par les expressions assez vagues de rouge, jaune, vert, etc., manquaient de précision et avaient besoin d'être reprises. Elles l'ont été par M. Broch (2), par M. Wiedemann (3), par M. Arndtsen (4), par M. Gernez (5), par M. Krecke (6), etc.

température. Avec une solution à 50 °/₀, le rayon dont le plan de polarisation est le plan dévié, situé d'abord entre *D* et *E*, est tout près de *E* à 25°, et si loin vers le violet, à 50° et à de plus hautes températures, qu'il tombe en dehors de la partie visible du spectre. $[\alpha]\lambda^2$ diminue du rouge au violet.

(1) M. Arndtsen (*loc. cit*) ayant déterminé pour les solutions alcooliques de camphre, à la température de 22°, 87, les constantes de la formule

$$[\alpha] = A - Be$$

pour les raies *C*, *D*, *E*, *b*, *F*, *e*, a montré que le pouvoir rotatoire du camphre augmente avec la réfrangibilité des rayons beaucoup plus vite que celui de la plupart des corps actifs. En effet, la moyenne de quatre expériences a donné

$$\frac{[\alpha]_C}{[\alpha]_e} = \frac{1}{4,012}$$

tandis que pour le sucre et la plupart des substances actives

$$\frac{[\alpha]_C}{[\alpha]_e} = \frac{1}{2,635}$$

(2) *Dov's repert.* VII, 113; 1846.

(3) *Pogg. Ann.* LXXXII; 1851.

(4) *Ann. chim. phys.* (3) LIV, 403; 1858.

(5) *Ann. de l'Ec. norm.* I, 1, 1864.

(6) *Arch. néerland.* VII, 97, 1872.

Les résultats obtenus concordent pour démontrer que le produit $[\alpha]\lambda^2$, au lieu d'être constant, augmente sensiblement à mesure que λ diminue.

Suivant M. Stéfan (1), la relation du pouvoir rotatoire spécifique à la longueur d'onde est donnée par l'expression

$$[\alpha] = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

La dispersion rotatoire serait ainsi entièrement analogue à la dispersion prismatique.

Pour les essences de térébenthine et de citron examinées par M. Wiedemann, on a respectivement :

$$[\alpha] = -4,4 + \frac{650,8}{\lambda^2}$$

$$[\alpha] = -12,54 + \frac{2145,67}{\lambda^2}$$

M. Boltzmann (2) propose la formule :

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$$

déduite de considérations théoriques et d'accord, suivant lui, avec les résultats des mesures antérieures.

Suivant M. Gernez (3), la loi de dispersion des plans de polarisation des rayons de diverses couleurs du spectre solaire est la même à toutes les températures. Cette loi est donc indépendante de cet élément et elle se conserve la même pour une même substance, à l'état liquide et à l'état de vapeur.

(1) Sitzungsb. der Wien. Acad. L ; *Pogg. Ann.* 1864.
(2) *Pogg. ann.*, 1874, s. 128.
(3) *Loc. cit.*

Substances douées du pouvoir rotatoire à l'état liquide.

Le nombre des liquides doués du pouvoir rotatoire est aujourd'hui considérable; tous appartiennent à la chimie organique.

On croyait, autrefois, que l'activité sur la lumière polarisée était un caractère exclusif des molécules organiques formées dans les êtres vivants. Mais l'expérience est venue démontrer qu'il est possible de créer par une réaction de laboratoire, à l'aide d'éléments absolument inactifs, un produit optiquement actif. En effet, M. Jungfleisch (1) a dérivé l'acide tartrique inactif de l'acide succinique et par là de l'éthylène ou même des éléments. Or, la chaleur convertit cet acide en acide racémique, susceptible, comme on sait, d'être dédoublé de plusieurs façons en acide dextroracémique et en acide lévoracémique.

La faculté rotatoire se transporte des molécules organiques dans ceux de leurs dérivés, qu'on obtient par des réactions ménagées, mais elle disparaît définitivement quand on les soumet à des réactions énergiques.

I. *Substances dextrogyres.* — Isodulcite, mannitane, pinite, quercite ; *glucoses :* dextrose, galactose, eucalyne ; *saccharoses :* sucre de canne, mélitose, lactose, mélézitose, micose, tréhalose; *matière amylacée :* amidon, glycogène, dextrine, gomme de fermentation ; *éthers :* nitromannite, dérivés acétiques de la dextrose, de la lactose, de la mannite, de l'amidon; quinovine; *dérivés de l'alcool amylique actif :* diamyle, éthylamyle, iodure d'amyle, cyanure d'amyle, valeraldéhyde; *acides et composés qui s'y rapportent:* acide valérique (isopropylacétique), a.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, 99.

caproïque (isobutylacétique), a. paralactique, a. dextroracémique et dextroracémates, a. métatartrique, a. ditartrique, a. malique dérivé de l'acide tartrique droit ou de l'asparagine et malates d'ammonium (dans l'acide azotique), de calcium (dans l'ammoniaque), de zinc et antimoniate d'ammonium (dans l'eau) ; asparagine dans les dissolutions acides, a. aspartique (dans les dissolutions acides), a. glutamique, a. quinovique (en dissolutions alcalines), a. saccharique, a. camphorique dérivé du camphre des Laurinées, a. méthyl-camphorique, sels de l'acide camphorique droit, a. camphique, a. podocarpique; *carbures térébéniques :* térébenthène, camphène, austracamphène, tétratérébenthène, chlorhydrate d'australène; *essences* d'aneth, de cascarille, de camomille, de coriandre, de fenouil, de muscade, de myrthe, de sassafras; *camphres :* c. de laurinées, c. de succin, c. de romarin, éthyl et amylcamphre, bornéol ; *alcaloïdes:* quinidine, quinicine, cinchonine, cinchonicine, narcotine (dans l'acide chlorhydrique), laudanosine, cicutine, pélosine, sels des bases précédentes; hématoxyline; *matières de la bile:* acide glyocholique, a. taurocholique, a. cholalique, a. choloïdique, a. hyoglycocholique, a. hyocholoïdique, a. lithofellique.

II. *Substances levogyres.* — Mannite ; *glucoses:* lévulose, sucre interverti, synanthrose intervertie, sorbine; *matière amylacée:* inuline, gomme arabique, gomme de betterave; *glucosides:* amygdaline, acide amygdalique, salicine, populine, phlorizine, phlorétine, digitaline, cyclamine, coniférine, dérivés acétiques de l'inuline; alcool amylique de fermentation ; *acides et composés qui s'y rapportent:* paralactate de zinc, acide lévoracémique et lévoracémates, tartramide gauche, a. malique naturel, malate d'ammonium (dans l'eau), bimalate de calcium (dans l'eau), malamide, asparagine en dissolution dans l'eau ou les alcalis, a. aspartique dans les

dissolutions alcalines, a. glutarique, a. quinique, a. camphorique dérivé du camphre de matricaire, anhydride camphorique, a. camphoronique dérivé de l'a. camphorique droit; *carbures térébéniques*: térébenthène, α—isotérébenthène, β—isotérébenthène, camphène, térécamphène, chlorhydrate de térébenthène; *essences* de copahu, de cubèbe; de lavande, de persil, de rue, de rose, de tanaisie, de thym, de genièvre (1); *résines:* acide sylvique, a. pimarique, a. de la résine de gaïac; *camphres:* c. de matricaire, c. de menthe, c. de patchouly, c. de garance, c. dérivé du camphène; *alcaloïdes:* quinine, cinchonidine, morphine, codéine, narcotine dans l'alcool, pseudo-morphine, thébaïne, papavérine, landanine, strcychnine, brucine, nicotine, atropine, aconitine, sels des bases précédentes; *principes amers:* santonine, acide santonique, picrotoxine, jalappine; cholestérine; *matières albuminoïdes:* albumine du sérum, alb. de l'œuf, paralbumine, caséine, syntonine, peptones.

Relations entre le pouvoir rotatoire et la constitution intime des corps.

Pour expliquer la faculté rotatoire d'ordre moléculaire, dans les liquides et dans les dissolutions, il faut admettre une condensation irrégulière de l'éther antour des molécules des corps, et cette irrégularité doit tenir à la construction des molécules elles-mêmes. M. Pasteur les divise en deux classes:

1° Celles qui peuvent se superposer à leur image dans un miroir, telles que les molécules cubiques;

2° Celles dont les images ne leur sont pas superposables, et

(1) Essences dextrogyres et lévogyres: ess. de menthe, de cumin, de romarin, de sauge, de sabine.

alors elles peuvent se présenter sous deux formes opposées. C'est dans ces dernières, seules, caractérisées par leur constitution dissymétrique, que se rencontre le pouvoir rotatoire.

Il en résulte alors des propriétés optiques analogues à celles des substances suivantes :

CORPS ACTIFS		CORPS INACTIFS	
Lévogyres.	Dextrogyres.	Formés par la combinaison de molécules gauches et droites en nombre égal	Ayant une autre constitution moléculaire.
Acide lévroracémique.	Acide dextroracémique.	Acide racémique.	Acide mésotartrique.
Acide malique naturel.	Acide malique dérivé de l'ac. dextroracémique.	Acide malique dérivé de l'ac. racémique.	Acide malique dérivé de l'ac. succinique.
Camphre de matricaire.	Camphre des laurinées.	Camphre racémique.	Mésocamphre.
Acide camphorique tiré du camphre de matricaire.	Acide camphorique tiré du camphre des laurinées.	Acide paracamphorique dérivé du camphre racémique ou du C. de lavande.	Acide mésocamphorique.
	Acide éthylidénolactique (paralactique) actif.		Acide éthylidénolactique inactif ou aclactique de fermentation.

M. L. Bel (1) et M. Van't Hoff (2) précisant d'une manière ingénieuse une conception de Cauchy, ont essayé de construire des formules dans l'espace, dans le but d'expliquer les isoméries que révèle le pouvoir rotatoire. D'après cette théorie, il existerait entre la constitution chimique des corps et leur

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XXII, 337.
(2) *Ibid.*, XXIII, 295.

pouvoir rotatoire une relation telle, que toute substance douée du pouvoir rotatoire renferme au moins un atome de carbone, dit *asymétique*, uni à quatre atomes ou groupes tous différents entre eux.

M. Le Bel a énoncé les deux principes généraux suivants:

I. Soit MA^4 une combinaison d'un radical simple ou complexe M avec quatre atomes monovalents A. La substitution à A^3 de trois radicaux monovalents simples ou complexes, différents entre eux et avec M rend la molécule dissymétrique et douée du pouvoir rotatoire. Il y a deux cas d'exception: 1° lorsque la molécule type possède un plan de symétrie renfermant les quatre atomes A, la substitution ne pourra aucunement altérer la symétrie par rapport à ce plan, et alors toute la série des corps substitués sera inactive; 2° le dernier radical substitué à A peut être composé des mêmes atomes que tout le reste du groupement dans lequel il entre, et l'effet optique de ces deux groupes égaux peut se compenser ou s'ajouter.

II. Suivant la constitution de la molécule type, la substitution de deux radicaux R et R' peut produire la symétrie ou la dissymétrie. Si la molécule avait primitivement un plan de symétrie passant par les deux atomes remplacés, ce plan restera un plan de symétrie après la substitution; le corps obtenu sera inactif.

M. Berthelot, à propos du pouvoir rotatoire du styrolène (1), fait remarquer que la théorie du *carbone* dit *asymétrique* regarderait cette propriété comme impossible dans un carbure aussi simple et qu'elle est incompatible avec l'expérience.

(1) *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, p. 356.

Loi des multiples.—M. Krecke(1), comme conclusions de ses recherches sur les relations qui existent entre le pouvoir rotatoire et la composition chimique dans les composés organiques moléculairement actifs, a énoncé les deux propositions suivantes:

1° Si un corps optiquement actif éprouve une réaction chimique de la part d'un corps inactif, le pouvoir rotatoire moléculaire $[\alpha]\ m$ de la nouvelle substance reste invariable ou devient un multiple simple de celui de la substance primitive;

2° Les pouvoirs rotatoires moléculaires des composés isomères sont des multiples d'un seul et même nombre.

M. Krecke fait remarquer que la loi des multiples s'explique, si, choisissant dans un groupe, le corps qui tourne le plus fortement, on admet que tous les autres résultent de son union, suivant des proportions diverses, mais simples, avec un deuxième corps, connu ou hypothétique, qui jouirait d'un pouvoir rotatoire égal, mais inverse.

M. Krecke ayant avancé que le pouvoir rotatoire moléculaire des tartrates, l'émétique excepté, était à peu près triple de celui de l'acide tartrique en solution étendue, M. Landolt (2) a cherché à vérifier cette proposition.

Ses recherches ont été faites sur des solutions renfermant une molécule de chaque sel pour cent molécules d'eau (7,69 gr. d'acide pour 100^{cc} d'eau). Voici les résultats:

(1) *Arch. néerland.*, VII, 97.

(2) *Deutsch. chem. Ges. Ber.*, 1873, 1073.

Substances.	m.	$[\alpha]_D$.	$\frac{[\alpha]_D m}{100}$	Q.
$H^2C^4H^4O^6$.	150	15,06	21,08	1
$LiHC^4H^4O^6$.	156	27,43	42,79	2,03
$AzH^4HC^4H^4O^6$	167	25,65	42,84	2,03
$NaHC^4H^4O^6$.	172	23,95	41,19	1,95
$KHC^4H^4O^6$.	188,1	22,61	42,53	2,02
$Li^2C^4H^4O^6$.	162	35,84	58,06	2,76
$(AzH^4)^2C^4H^4O^6$.	184	34,26	63,04	2,99
$Na^2C^4H^4O^6$.	194	30,85	59,85	2,84
$K^2C^4H^4O^6$.	226,2	28,48	64,42	3,06
$AzH^4NaC^4H^4O^6$.	189	32,65	61,71	2,93
$AzH^4KC^4H^4O^6$.	205,1	31,11	63,81	3,03
$NaKC^4H^4O^6$.	210,1	29,67	62,34	2,96
$MgC^4H^4O^6$.	172	35,86	61,68	2,93
$AsOHC^4H^4O^6$.	240	16,91	40,58	1,93
$AsOKC^4H^4O^6$.	278,1	21,13	58,76	2,79
$KC^2H^5C^4H^4O^6$.	216,1	29,91	64,64	3,07
$Ba^{1/2}C^2H^5C^4H^4O^6$.	245,5	25,68	63,04	2,99
$[C^2H^5]^2C^4H^4O^6$—10,489gr. dans 100^{cc}		25,92	53,40	2,53*
» 5,2445	»	26,86	55,33	2,53*
» 2,6223	»	27,37	56,38	2,54*

*Par rapport à des solutions d'acide tartrique de concentration équivalente.

Les nombres de la dernière colonne, qui représentent les quotients des pouvoirs rotatoires moléculaires des tartrates par celui de l'acide libre, ne s'écartent sans doute pas énormément de ceux qu'exigerait la loi des multiples. Toutefois, suivant la remarque de M. A. C. Oudemans (1), eu égard à l'exactitude des observations, ils constituent une preuve contre la justesse de cette loi. Même en prenant pour terme de comparaison l'acide tartrique en dilution indéfinie et en admettant, ce dont M. Landolt

(1) *Deuts. chem. Ges. Ber.*, 1873, 1166-1447.

s'est assuré, que les tartrates n'éprouvent pas de variation sensible dans leurs pouvoirs rotatoires moléculaires par l'effet de la dilution, les quotients Q ne décèlent pas plus approximativement des multiples exacts.

E. Mulder(1) reconnaît à la loi des multiples le caractère d'une loi naturelle, au même titre qu'aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. Ce sont toutes des lois idéales, auxquelles les corps que l'on rencontre obéissent plus ou moins, sans jamais les vérifier d'une façon absolument exacte.

MM. Carneluti et Nasini, entre autres conclusions de leurs expériences sur les dérivés de la santonine, ont tiré celle de l'exactitude de la loi de Krecke. Les pouvoirs rotatoires moléculaires trouvés ont été des multiples d'un seul et même nombre. Les mesures ont été faites à la température de 26°; le dissolvant employé était le chloroforme; les solutions contenaient, dans 50 c. c. depuis $\frac{1}{320}$ jusqu'à $\frac{1}{80}$ du poids moléculaire de la substance exprimé en grammes, c'est-à-dire, environ 3 grammes de santonine.

La loi des multiples a été l'objet d'une étude approfondie de la part de M. Th. Thomsen (3). Ce savant, après avoir examiné les pouvoirs rotatoires d'une foule de substances (hydrates de carbone, acides amidés, alcools, alcaloïdes, etc.), est arrivé à cette conclusion, que le pouvoir rotatoire moléculaire des corps optiquement actifs peut toujours être représenté par une expression de la forme

$$\frac{M\,[\alpha]_D}{100} = n.\,3{,}8 + n'.\,8{,}4$$

la constante 8,4 étant propre à la fonction alcoolique, et la

(1) *Deuts. chem. Ges. Ber.*, 1874, 1329.
(2) *Deuts. chem. Ges. Ber.*, 1880, 2208.
(3) *Ber.* 1880, 2168, 2269.

constante 3,8 aux corps non saturés dont la molécule présente une liaison double.

Une discussion s'est alors élevée entre M. Thomsen et M. Landolt (1).

M. Landolt fait remarquer que la loi des multiples, telle qu'elle a été formulée par M. Th. Thomsen ne tient pas compte de la variabilité du pouvoir rotatoire avec diverses influences, telles que celles de la nature du dissolvant et de la concentration. Il ajoute que l'on pourrait représenter par des expressions de la même forme toutes les propriétés physiques et chimiques des corps (2), et conclut au défaut de fondement scientifique et à la nullité de valeur de la loi de M. Thomsen.

Ce dernier réplique que l'objection relative aux autres propriétés physiques ou chimiques des corps n'est pas sérieuse à ses yeux et que la loi qu'il a formulée s'applique aux pouvoirs rotatoires réels des corps, c'est-à-dire aux pouvoirs rotatoires des corps supposés non dissous, d'après les nombreuses expériences des divers auteurs qui se sont occupés de cette étude.

Sans nous prononcer sur la loi des multiples au sujet de laquelle de nouvelles déterminations de pouvoirs rotatoires faites dans des conditions bien déterminées nous paraissent nécessaires, nous constaterons cependant l'accord qu'elle présente avec les résultats des mesures les plus précises parmi celles que l'on possède sur cette matière :

(1) *Ber.*, XIV, 29, 134, 158, 203, 296, 807, 1048, 1654, 1658.

(2) M. Landolt ajoute, à l'appui de cette opinion, que les poids atomiques de douze éléments sont des multiples simples du facteur 3,8 et que ceux de neuf autres éléments sont des multiples de 8,4.

Substances	$\frac{m[\alpha]_D}{100}$	
Essence de térébenthine L. . . .	50,24	6 × 8,4 = 50,4
» D. . . .	19,27	2 × 8,4 = 16,8 5 × 3,8 = 19,0
Tartrate d'éthyle.	17,02	2 × 8,4 = 16,8
Camphre.	84,11	10 × 8,4 = 84
Nicotine.	260,92	31 × 8,4 = 260,4
Sucre de canne.	219,43	26 × 8,4 = 218,4
Acide malique.	7,77	1 × 8,4 = 8,4 2 × 3,8 = 7,6
Acide tartrique.	22,59	3 × 8,4 = 25,12 6 × 8,3 = 22,8
Malate neutre de sodium.	26,90	3 × 8,4 = 25,2
Bitartrate de lithium.	42,79	5 × 8,4 = 42
« d'ammonium.	42,84	5 × 8.4 = 42
« de sodium.	41,19	5 × 8,4 = 42
« de potassium.	42.53	5 × 8,4 = 42
Tartrate neutre de lithium. . . .	58,06	7 × 8,4 = 58,8
» d'ammonium. . . .	63,04	8 × 8,4 = 67,2 16 × 3,8 = 64,6
» de sodium.	59,85	7 × 8,4 = 58,7
» de potassium. . . .	64,42	8 × 8,4 = 67,2 16 × 3,8 = 64,6
Tartrate d'ammonium et de sodium	61,71	
» » potassium.	63,81	8 × 8,4 = 67,2 16 × 3,8 = 64,6
» de sodium et de potassium.	62.34	8 × 8,4 = 67,2 16 × 3,8 = 64,6

La comparaison des nombres de la 2ᵉ et de la 3ᵉ colonne montre que les résultats fournis par l'expérience s'accordent assez bien avec ceux qui se déduisent de la loi de M. Thomsen.

Mesure des pouvoirs rotatoires. — Elle s'effectue couramment avec les appareils bien connus de Biot, Mitscherlich, Soleil, Cornu, Laurent et Wild.

Les anciens instruments ne donnaient pas une précision supérieure à un quart de degré. Avec les nouveaux (appareils



à pénombres et à franges), l'approximation atteint facilement à 2 ou 3 minutes.

Les déterminations sont ordinairement rapportées à la teinte sensible, ou mieux à la lumière du sodium.

Quand il s'agit de rapporter les pouvoirs rotatoires spécifiques aux longueurs d'onde et d'établir la loi de la dispersion rotatoire d'une substance active, on a recours au procédé proposé par MM. Fizeau et Foucault et appliqué successivement par MM. Brock, Wiedmann, Arndtsen, Gernez et autres (1).

(1) Entre deux nicols tournés à l'extinction, on place la substance active. Un faisceau de rayons solaires traverse d'abord un collimateur à fente, puis les deux nicols avec la substance active. Celle-ci produit une dispersion rotatoire ; l'analyseur réduit l'intensité des diverses vibrations dans le rapport du cosinus carré de l'angle que chacune d'elles fait avec sa section principale ; les vibrations normales sont complètement éteintes. On regarde à travers un prisme très-dispersif : une ou plusieurs stries noires se montrent dans le spectre et se déplacent en parcourant successivement les diverses régions, quand on tourne progressivement l'analyseur. On fixe le fil de la lunette successivement sur les différentes raies de Fraunhofer, on amène le milieu d'une bande en coïncidence avec ce fil ; l'azimut correspondant de l'analyseur donne les rotations des plans de polarisation.

CHAPITRE V.

PROPRIÉTÉS ÉLECTRO-OPTIQUES.

I. Polarisation rotatoire magnétique.

Le phénomène de la polarisation magnéto-rotatoire a été découvert par Faraday en 1845 et étudié principalement par MM. Wiedmann, Matthiessen, Verdet, Bertin, De la Rive, H. Becquerel, etc. Il diffère essentiellement du phénomène de la polarisation rotatoire ordinaire. En effet, la rotation électro-magnétique a lieu dans un sens déterminé par la position des pôles de l'aimant ou par le sens du courant. Aussi une substance examinée suivant la ligne des pôles $A\,B$, paraît-elle dextrogyre ou lévogyre, selon qu'avant d'arriver à l'analyseur la lumière a suivi le même chemin dans le sens $A\,B$ ou dans le sens $B\,A$.

L'étude expérimentale de la polarisation électro-magnétique a donné les résultats suivants : 1° La rotation électro-magnétique est proportionnelle à l'intensité du courant qui traverse l'hélice magnétisante (1) ou à la force magnétisante de l'électro-aimant (2) ; elle augmente à mesure que la longueur d'onde diminue (3); elle est liée à la distance à l'un des pôles d'un électro-aimant puissant par la relation (4)

$$y = Ar^x$$

(1) Wiedmann, *Pogg. ann.*, LXXXII.
(2) Verdet, *Ann. chim. phys.* [3], XLI.
(3) Wiedmann, *loc. cit.*
(4) Bertin, *Ann. chim. phys.*, XXIII.

La rotation du plan de polarisation d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, traversant, sous une même épaisseur, divers corps soumis à une intensité électro-magnétique donnée, varie avec la nature de ces corps.

Le pouvoir rotatoire électro-magnétique d'une dissolution saline est, ainsi que Verdet (1) l'a démontré, essentiellement différent, suivant que le sel est magnétique ou diamagnétique. Pour les dissolutions des sels des métaux diamagnétiques (Al, Mg, K, Na, Ca), il est généralement supérieur à celui de l'eau (2); pour les dissolutions des sels à métaux magnétiques (sulfate, chlorures de fer), il est le plus souvent inférieur.

En considérant la rotation produite par une dissolution saline comme la somme des rotations individuelles de l'eau et du sel, on dit que le pouvoir rotatoire d'un sel dont la dissolution tourne moins que l'eau, est *négatif* (3).

Suivant M. A. De la Rive (4), le pouvoir magnéto-rotatoire des corps ne paraît pas avoir de relation avec leurs autres propriétés physiques; il dépend probablement du mode de combinaison, et en particulier du mode de groupement des atomes et par conséquent du volume moléculaire, indépendamment de la nature même des atomes; il diminue quand la température

(1) *Ann. chim. phys.* [3], LII, 129.

(2) Le contraire a lieu quelquefois, notamment pour le nitrate d'ammonium.

(3) La rotation négative du sulfate et du chlorure ferreux, même en dissolutions concentrées, est insuffisante pour contrebalancer entièrement la rotation positive du dissolvant. Au contraire, les solutions concentrées de chlorure ferrique produisent une rotation négative (opposée à la direction du courant). Pour une solution à 40 p. 100, la rotation négative est 6 à 7 fois supérieure à la rotation positive de l'eau; elle est presque aussi grande que celle du verre de Faraday. La rotation négative d'une solution alcoolique à 55 p. 100 est à peu près double de celle de ce verre.

(4) *Arch. des sciences phys. et nat.*, 1870.

s'élève; pour un mélange de deux liquides, il est égal à la moyenne de ceux des constituants.

M. H. Becquerel (1) a été conduit par voie expérimentale aux conclusions suivantes :

1° La rotation magnétique du plan de polarisation d'un rayon de longueur d'onde λ, traversant l'unité d'épaisseur d'une substance diamagnétique, est proportionnelle à la fonction $n^2(n^2-1)$ de l'indice de réfraction et a un facteur d'autant plus grand que le corps est plus diamagnétique.

2° Pour des corps chimiquement rapprochés, le quotient de la rotation magnétique par la fonction $n^2(n^2-1)$ de l'indice de réfraction correspondant est un nombre à peu près constant.

3° La nature chimique des molécules exerce une influence directe sur la rotation magnétique, et dans une molécule complexe, il peut y avoir indépendance entre les effets produits par les divers éléments qui la composent.

Dans les dissolutions, il y a indépendance entre l'action du dissolvant et l'action du corps dissous.

4° Les pouvoirs magnéto-rotatoires moléculaires des corps diamagnétiques dissous sont sensiblement indépendants de la concentration des dissolutions, ceux (négatifs) des corps très-magnétiques croissent au contraire très-vite avec la concentration et semblent fonction de l'intensité du magnétisme qui se développe dans les molécules par suite de leurs réactions mutuelles.

5° La dispersion magnéto-rotatoire des corps très-diamagnétiques est sensiblement proportionnelle à $\frac{n^2(n^2-1)}{\lambda^2}$.

Pour les corps très-magnétiques ou qui se comportent comme tels avec la lumière polarisée, les rotations négatives croissent approximativement en raison inverse de λ^4.

(1) Mém. de l'Acad. des sciences, 1876.

On peut, en outre, représenter la dispersion magnéto-rotatoire d'un corps, par $\frac{a}{\lambda^2}+\frac{b}{\lambda^4}$, a et b variant de grandeur et de sign avec les divers corps; a étant grand et positif pour les substances diamagnétiques, b étant grand et négatif pour les substances très-magnétiques.

II. Biréfringence électro-optique.

Les phénomènes de biréfringence électro-optique ont été découverts et étudiés par M. Kerr (1). M. Rœntgen s'en est aussi occupé (2).

Les liquides rendus biréfringents par la *déformation* électrique se divisent en deux classes, les *positifs* et les *négatifs;* les premiers agissent comme du verre étiré parallèlement aux lignes de force électrique, c'est-à-dire comme des lames de quartz à axe parallèle à ces lignes de force; les seconds agissent comme du verre comprimé, c'est-à-dire comme des lames de spath d'Islande. Parmi les liquides positifs, beaucoup plus nombreux que les négatifs, on remarque: le sulfure de carbone, le chlorure d'amyle, les hydrocarbures (benzol, toluol, xylol, cumol, cymol, amylène, etc.), les acides gras liquides, l'éthylène tétrachloré, le brome, etc.; parmi les liquides négatifs, on distingue le chloroforme, l'aniline, les huiles grasses, les alcools autres que l'alcool méthylique, etc.

Le caractère électro-optique d'un corps n'est nullement indiqué par sa composition chimique. Ainsi, des corps isomères sont tantôt semblables, tantôt inverses.

(1) *Phil. mag.* [4], LX, 446; [5], VIII, 85-102; XIII, 153-169, 248-262.

(2) *Ann. der phys. u. chem. n. f.*, X, 77.

Dans les séries homologues, il y a généralement une progression du pouvoir électro-optique à mesure que les molécules deviennent plus riches en carbone ; il peut même y avoir changement de signe ; les corps suivants en offrent un exemple d'autant plus remarquable, que le changement se fait à deux points correspondants de deux séries:

alcool méthylique, +	acide formique, —
» éthylique, —	» acétique, +

L'action de la tension électrique sur les liquides est toute de direction : les molécules se placent en files suivant les lignes de force, comme la limaille de fer sous l'influence d'un aimant. La biréfringence électro-optique est en quelque sorte attribuable à une structure cristalline et uniaxiale maintenue sous l'influence de la polarisation électrique.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LIQUIDES A L'ANALYSE

GÉNÉRALITÉS.

Les propriétés optiques dont l'analyse a pu tirer parti, sont: la réfraction, l'absorption, la fluorescence et la polarisation rotatoire.

I.

L'indice de réfraction d'une substance, pour une radiation de longueur d'onde déterminée, est, dans des conditions identiques, une constante; aussi constitue-t-il nn des caractères spécifiques les plus précieux que l'on puisse invoquer quand il s'agit d'identifier ou de différencier les corps.

Le chimiste peut journellement avoir l'occasion de faire avec succès une telle application des indices de réfraction, lorsque, par exemple, ayant, dans le cours de ses recherches, réussi à isoler ou à préparer deux substances par des moyens différents, il a à se demander si elles sont ou non identiques.

La considération des indices de réfraction est encore avantageusement invoquée quand il s'agit de constater la pureté des corps. Depuis longtemps Buignet l'a indiquée comme moyen d'apprécier la pureté d'un grand nombre de substances employées en médecine. Ainsi, Buignet a montré que les différences entre les indices des diverses huiles fixes, bien que faibles, sont cependant assez sensibles pour pouvoir être facilement perçues et utilisées pour distinguer, par exemple, l'huile d'olive de l'huile de pavot, l'huile de foie de morue de l'huile de poisson, l'huile d'amandes douces de l'huile blanche. Il en est de même pour certaines essences, entre autres celles de cannelle de Ceylan, de sassafras et de camomille, et pour le baume de copahu du commerce dans lequel on peut recon-

naître, de cette manière, des proportions même très-petites d'huile de ricin ou de toute autre huile qui s'y trouverait frauduleusement mêlée (1).

La loi des énergies réfractives a reçu une application analytique quantitative. On s'en est servi pour faire des analyses élémentaires et pour doser les principes constituants d'un mélange. Les seules mesures préalables nécessaires sont des déterminations d'indices de réfraction et de densités.

La connaissance de l'énergie réfractive moléculaire est susceptible de fournir des indications sur la structure intime des corps. Si, par exemple, dans un composé organique, l'énergie réfractive moléculaire observée est inférieure de 2 ou de 4 unités environ à l'énergie réfractive moléculaire calculée, on peut en conclure que la substance étudiée présente une ou deux doubles liaisons.

II.

L'analyse de la lumière qui a traversé certaines substances est un moyen de les reconnaître. Dans ce but, on a recours à la dispersion prismatique et on examine quelles sont les radiations qui se trouvent et qui manquent dans le spectre.

L'étude des spectres d'absorption n'est pas simplement un moyen de détection qualitative elle peut conduire encore à une méthode quantitative d'analyse, car l'intensité de l'absorption est sous la dépendance de la proportion de matière colorante.

Au point de vue qualitatif, l'examen des spectres d'absorption n'est sans doute pas un moyen absolument infaillible d'identification des substances. Pourtant il y en a qui sont si bien caractérisés, qu'il serait difficile de demander aux méthodes chimiques des renseignements plus satisfaisants.

(1) Buignet, *J. pharm.* [3] XL, 326.

Beaucoup de corps donnent directement ces spectres caractéristiques, d'autres après avoir été engagés dans certaines combinaisons; certains se révèlent par les modifications que leurs spectres éprouvent sous l'influence des acides, des dissolvants, etc.

Les bandes d'absorption les mieux connues sont celles qui se montrent dans la partie du spectre la moins réfrangible entre B et F (1). Celles qui apparaissent dans le bleu et le violet, sont plus difficiles à étudier et exigent l'emploi d'une source particulièrement intense (lumière solaire, lumière de Drummond). Un des principaux avantages de cette méthode d'analyse optique est souvent de n'exiger qu'une quantité très-minime de matière colorante, quelques fragments de matière, un lambeau d'étoffe suffisent ordinairement (2).

Les spectres d'absorption, combinés aux réactions chimiques ordinaires, peuvent intervenir d'une façon élégante dans la reconnaissance des métaux du groupe du fer.

On peut les employer, avec le plus grand avantage, dans le

(1) En étendant à la partie ultraviolette du spectre l'analyse spectrale par absorption, presque toujours limitée jusqu'ici à la partie visible, on arriverait à en doubler le champ. M. Soret (*J. phys.*, VIII) a proposé dans ce but l'emploi d'un spectroscope à oculaire fluorescent, avec prismes et lentilles de quartz, permettant facilement l'observation des corps dont l'absorption est limitée aux radiations ultraviolettes.

(2) La plupart des matières colorantes dérivées du goudron de houille sont enlevées aux tissus par l'alcool. Leur solubilité dans l'éther et dans l'alcool amylique permet en outre de les séparer de leurs solutions aqueuses.

Les couleurs fixées sur les étoffes avec des mordants peuvent être dissoutes au moyen de l'acide chlorhydrique à chaud, et séparées les unes des autres par l'alcool amylique, l'éther, l'alcool (plus rarement le chloroforme et le sulfure de carbone), au cas où leurs réactions optiques seraient masquées par leur mélange.

dosage volumétrique par certaines liqueurs colorées, pour reconnaître le terme de la réaction: par exemple, dans le dosage de l'oxyde ferreux en présence d'une grande quantité d'oxyde ferrique, du cobalt ou d'une autre substance rose. Dans ce cas l'apparition d'une coloration rose n'est pas un indice certain du terme de la réaction, tandis que l'observation des bandes d'absorption de l'acide permanganique en couche suffisante est infaillible (1).

Les dosages quantitatifs fondés sur la mesure du pouvoir absorbant ont été pratiqués soit en produisant l'apparition ou la disparition de certaines bandes, soit par comparaison directe, soit à l'aide de la détermination spectrophotométrique du coefficient d'extinction.

Cette méthode d'analyse optique quantitative, et surtout le procédé spectrophotométrique, présente des avantages incontestables. D'abord, elle est d'une rapidité d'exécution qui dépasse même celle des méthodes volumétriques; ensuite, elle réussit dans le dosage de diverses substances organiques auquel les méthodes ordinaires sont inapplicables; enfin, elle permet, grâce à la loi de proportionnalité entre les concentrations et les coefficients d'extinction, de comparer entre elles les concentrations des solutions d'une même substance colorante dont le coefficient d'absorption n'est pas susceptible de détermination directe.

Ces avantages présentent une importance considérable pour les recherches physiologiques et technologiques, où on a souvent affaire à des liquides dont les matières colorantes sont ou rapidement altérables ou inconnues à l'état de pureté.

III.

La fluorescence ne constitue pas un caractère optique suceptible de mesure directe et précise au même titre, par exemple,

(1) Brücke, *zeitschr. f. analyt. chem.* III, 266.

que la réfraction et la polarisation rotatoire. Aussi ne donne-t-elle pas lieu, en analyse, à des applications quantitatives analogues. En revanche, elle constitue un caractère capable de se manifester avec une évidence très-nette, et dont il est possible de tirer un parti précieux. On peut s'en servir notamment pour reconnaître la présence d'une substance fluorescente dans un mélange avec d'autres qui ne le sont pas (1); pour différencier des corps fluorescents, d'après la couleur émise par fluorescence; pour faire l'essai de certaines matières fluorescentes (2); pour déceler certains corps (sels d'aluminium) qui rendent fluorescentes des substances (bois cuba) qui ne jouissent pas normalement de cette propriété (3).

IV.

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont des constantes physiques lorsqu'ils sont pris dans des conditions toujours iden-

(1) La présence d'une faible quantité (0,5 à 0,05 %) de curcuma dans la moutarde, bien difficile à constater par les moyens chimiques, se manifeste très-nettement par la fluorescence. On peut ainsi en accuser 0,005 % (Draper). M. Horner a montré que l'huile de ricin faisait apparaître la fluorescence de certains corps (*Phil. mag.* XLVIII). En regardant à la lumière diffuse, sur un fond noir de l'huile de ricin qui a filtré à travers de la moutarde additionnée de curcuma, elle paraît *verte*. (Titchborne, *Ir. R. Acad. Proc.*).

(2) M. Flückiger a proposé de faire l'essai du sulfate de quinine à l'aide de la fluorescence bleue que présente ce sel dissous dans l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Cette fluorescence est encore visible, contre un fond noir, quand la liqueur ne contient plus que $\frac{1}{400000}$ de quinine (*Polyt. notyz.*, 1862,78).

(3) Si à une dissolution d'un sel d'alumine ne contenant pas plus de $^1/_{600}$ de m. gr. dans 1^{cc} d'eau, on ajoute un peu de solution alcoolique de morine, il se manifeste une vive fluorescence verte. M. Goppelsrœder considère ce phénomène comme la réaction la plus sensible de l'alumine.

tiques. Ils peuvent alors être utilisés comme caractères spécifiques pour établir l'identité des corps, au même titre que les densités, les températures de fusion et d'ébullition, les indices de réfraction, etc. ; ils peuvent aussi servir à la reconnaissance qualitative et au dosage quantitatif des substances actives en dissolution. Mais leur emploi, pour être judicieux, nécessite la connaissance exacte de toutes les influences de milieu, sous peine de conduire à des conclusions erronées.

On s'est d'abord servi des pouvoirs rotatoires spécifiques pour différencier des substances de mêmes groupes : matières amylacées, substances albuminoïdes, sucres, gommes, camphres, essences, etc.

C'est ainsi, par exemple, que Biot a pu établir une différenciation entre la glucose et la maltose jusqu'alors confondues ; c'est ainsi encore que M. Dubrunfaut, en étudiant optiquement le changement progressif que la fermentation alcoolique produit dans le sucre interverti, a pu démontrer que ce sucre, loin d'être une espèce définie, constituait un mélange à équivalents égaux de glucose et de lévulose (1).

Parmi les applications du pouvoir rotatoire, soit comme moyen d'exploration et de contrôle propre à servir de guide dans un travail suivi, soit comme auxiliaire et instrument de découvertes fécondes, nous citerons l'étude des modifications que la fécule et la gomme arabique éprouvent sous l'influence des acides étendus, par Biot et Persoz (2).

Les recherches de Soubeiran sur les modifications moléculaires imprimées aux essences par les agents chimiques avec lesquels on les combine, et sur les transformations que subit le sucre de canne sous l'influence des mêmes agents, de la fermentation ou de la chaleur (3).

(1) Compt. rend., XXV, 308.
(2) *Mém. de l'Acad. des sciences*, XIII, 437-493, 1833.
(3) *J. de pharm. chim.*, 1re année, 1840, 5-21.

L'étude chimique et optique de M. Berthelot sur les deux essences de térébenthine et sur l'essence de citron (1).

Les travaux de M. Pasteur sur les acides tartriques (2), sur l'asparagine, l'acide aspartique et les acides maliques (3) ; sur les alcools amyliques (4) et sur les alcaloïdes des quinquinas (5).

Plus récemment, l'étude des différents corps qui se produisent aux dépens de l'amidon sous l'influence de la diastase ou de l'acide sulfurique dilué et bouillant, par MM. Musculus et Gruber.

La physiologie a utilisé les pouvoirs rotatoires pour étudier la nature et le mouvement des sucs sucrés dans l'intérieur des végétaux ; l'industrie en a tiré pour la fabrication et le raffinage des sucres, des méthodes d'observation optiques d'un emploi sûr et facile ; la médecine s'en est servi pour explorer les urines diabétiques et suivre ainsi pas à pas la marche de la maladie ; enfin, la pharmacie en a fait un moyen de constater la pureté ou la falsification de plusieurs substances employées dans les préparations pharmaceutiques.

(1) *Ann. chim. phys.* [3], XXXIX, 5, 1853 ; XL, 5, 1854.

(2) Compt. rend., XXVI, 535, ; XXXVII, 367 ; XXVIII, 477 ; XXIX, 297.

(3) Compt. rend. XXXIII, 217.

(4) Compt. rend., XLI, 296 ; XLII, 1259.

(5) Compt. rend., XXXVII, 110, 1853.

CHAPITRE I.

APPLICATION ANALYTIQUE DES ÉNERGIES RÉFRACTIVES.

M. Pichot, en 1859, et, l'année suivante, M Forthomme, ont publié des recherches sur cette question (1). Mais c'est surtout aux travaux de M. Landolt que nous sommes redevables de la méthode optique d'analyse qui nous occupe.

En partant du principe approximativement vrai que nous avons précédemment énoncé, à savoir, que l'énergie réfractive spécifique d'un composé est égale à la somme des énergies réfractives spécifiques de ses éléments constituants, il est possible de faire l'analyse d'un mélange de liquides. Il faut pour cela connaître les énergies réfractives spécifiques du mélange et de chacun des éléments constituants pour un nombre de radiations distinctes égal au nombre des liquides mélangés.

La méthode est très-exacte pour deux liquides; elle l'est moins pour un plus grand nombre (2).

(1) Après avoir appliqué aux dissolutions salines la loi de Biot et Arago et être arrivé sur ce point aux mêmes conséquence que M. Pichot, M. Forthomme avait indiqué qu'on pouvait, connaissant l'indice de réfraction et la densité d'une dissolution saline, connaissant également l'indice et la densité de chacun des deux éléments qui la composent, arriver à déterminer avec certitude le poids du sel dissous. Nous savons aujourd'hui qu'il faut substituer à la loi des puissances réfractives celle des énergies réfractives.

(2) Il est essentiel de déterminer l'indice de réfraction et la densité à la même température pour un même corps. Mais les indices de ré-

La formule dans le cas de deux liquides est :

$$\frac{N-1}{D}100 = \frac{n-1}{d}x + \frac{n'-1}{d'}(100-x)$$

on en déduit :

$$x = \frac{100\left(\frac{N-1}{D} - \frac{n'-1}{d'}\right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n'-1}{d'}}$$

Pour éprouver l'exactitude de sa méthode, M. Landolt l'a appliquée à des mélanges faits en proportions connues.

Deux mélanges d'alcool amylique et d'alcool éthylique ont donné les résultats suivants :

	I		II	
	calculé	vrai	calculé	vrai
$C^5H^{12}O$......	48.8	48.9	79.4	79.5
C^2H^6O......	51.2	51.1	20.6	20.7

L'exactitude est, comme on voit, très-satisfaisante.

M. Landolt a répété ses expériences en les variant. Par exemple dans des mélanges d'alcool et d'éther où la quantité vraie d'alcool était 13,11, il a trouvé en moyenne 13,02.

La méthode est d'autant plus sûre que les énergies réfractives spécifiques des liquides mélangés sont plus différentes; en général, les variations affectent seulement la première décimale.

M. Landolt a appliqué sa méthode originale à l'étude des produits de la distillation fractionnée.

On peut aussi en faire usage pour déterminer en quelles

fraction et les densités des divers corps peuvent être pris à des températures variables, puisque la valeur de l'énergie réfractive spécifique est constante.

quantités deux liquides se mêlent. Ainsi, en agitant de l'eau avec de l'éther, et séparant ensuite les deux couches, on a trouvé que la couche supérieure renfermait 95,9 parties d'éther et 4,1 parties d'eau, tandis que dans la couche inférieure, il y avait 8,2 parties d'éther et 91,8 parties d'eau.

Pour appliquer la méthode à l'analyse élémentaire des combinaisons, on prend la densité du composé et celle de chacun des éléments qui la constituent ; on détermine, pour la combinaison et pour les éléments autant d'indices différents rapportés à des longueurs d'onde distinctes qu'il y a d'éléments de nature différente; on calcule, en se servant des nombres obtenus, les énergies réfractives correspondantes, et, appliquant le principe énoncé plus haut, on obtient autant d'équations qu'il y a d'inconnues à trouver.

S'agit-il de déterminer la composition centésimale d'un corps $C^mH^nO^p$, qui contient x % de carbone, y % d'hydrogène et z % d'oxygène, il faut connaître trois de ses indices de réfraction à une température donnée et sa densité à la même température; ces indices sont pris généralement par rapport aux trois raies α, β et γ de l'hydrogène. A l'aide de ces données expérimentales, de la table des énergies réfractives spécifiques des éléments pour les trois raies de l'hydrogène et des équations suivantes, on arrive aisément à l'analyse optique du composé:

$$\left\{\begin{array}{l} 0{,}42205\,x + 1{,}30160\,y + 0{,}17280\,z = 100\,\dfrac{N_\alpha - 1}{D} \\[2ex] 0{,}43093\,x + 1{,}31610\,y + 0{,}17596\,z = 100\,\dfrac{N_\beta - 1}{D} \\[2ex] 0{,}43733\,x + 1{,}31930\,y + 0{,}17703\,z = 100\,\dfrac{N_\gamma - 1}{D} \end{array}\right.$$

Ce système de trois équations détermine les trois inconnues. L'oxygène dont l'énergie réfractive spécifique est encore mal connue, est généralement fautif.

Dans le cas d'un hydrocarbure, on n'a besoin que de deux équations. Une seule même suffit, en déterminant l'une des inconnues par différence.

Les trois exemples suivants montrent le degré de précision de la méthode :

Alcool éthylique. — La densité et les indices par rapport aux trois raies de l'hydrogène étant respectivement 0,8011 — 1,36054 — 1,36665 — 1,36997, on trouve

	Expérience	Théorie
C	51,9	52,2
H	12,9	13,0
O	36,2	34,8

Alcool amylique. — La densité et les indices relatifs aux trois raies de l'hydrogène étant 0,8135 — 1,40573 — 1,41278 — 1,41689, on arrive à

	Expérience.	Théorie.
C	68,0	68,2
H..........	13,3	13,6
O....	21.9	18,2

Amylène. — Densité = 0,6733, indice relatif à la raie H_{α} = 1,37061 :

	Expérience.	Théorie.
C...........	85,4	85,7
H...........	14,6	14,3

Comme on le voit, les résultats présentent une assez grande approximation. Celle-ci deviendra de plus en plus grande à mesure que les énergies réfractives spécifiques des éléments seront mieux connues.

CHAPITRE II.

APPLICATION ANALYTIQUE DE L'ABSORPTION.

I. Analyse qualitative.

L'application analytique des spectres d'absorption date de l'époque où M. Stokes ayant démontré la sensibilité de ce genre de réactions optiques, M. Sorby les utilisa pour la reconnaissance de certaines matières colorantes et pour l'essai de la couleur de certains liquides (vin, essences, liqueurs, encre, etc.). La voie tracée par M. Sorby a été suivie avec succès et considérablement élargie par MM. Hoppe-Seyler, Hagenbach, Pringsheim, Phypson, Romei, etc., qui ont ainsi pu reconnaître les taches de sang, découvrir l'intoxication des globules rouges par l'oxyde de carbone, étudier certains processus physiologiques dans les organismes végétaux et animaux, etc.

Appareils usités pour la production et pour l'observation des spectres d'absorption. — Les sources de lumière usitées sont : une lampe à pétrole, une flamme de gaz (papillon) observée selon sa tranche, un dé ou une pelotte de platine chauffée au rouge blanc par la flamme du chalumeau, la lumière solaire réfléchie par un miroir ou la lumière de Drummond.

L'essentiel est d'avoir une lumière blanche, à spectre continu suffisamment intense, sur laquelle le liquide examiné exercera son absorption sélective.

Le liquide est enfermé dans un tube d'essai, ou mieux dans un flacon plat ou une cuve de cristal taillé, à faces parallèles et

à section rectangulaire, pouvant être présentés dans le sens de leur plus grande ou de leur plus petite dimension. On peut aussi employer un prisme creux à arête horizontale et achromatisé par un prisme inverse d'une substance appropriée, non absorbante ou une cuve prismatique d'un seul morceau, excavée à la meule dans un parallélipipède de verre.

Pour observer les spectres d'absorption, on se sert habituellement des spectroscopes ordinaires (spectroscopes de Bunsen, spectroscope à vision directe). La construction en est trop connue pour nous y arrêter.

On fixe la position des bandes d'absorption en utilisant les raies de Fraunhofer comme repères (1), lorsque la source employée est la lumière solaire, ou en les rapportant à l'échelle de l'instrument lorsqu'on s'éclaire avec une flamme artificielle.

Les mesures délicates doivent être rapportées à l'échelle de l'instrument ou à celle des longueurs d'onde; pour la plupart des déterminations, des repères fournis par les raies de Fraunhofer, sont d'autant plus suffisants que la position des bandes n'est elle-même pas absolument invariable.

Comme moyen d'orientation, M. Sorby a proposé une plaque de quartz d'une certaine épaisseur placée entre deux nicols. Ce système, placé sur le trajet de la lumière donne naissance à une série de franges d'interférence qui occupent une position fixe et divisent le spectre en douze parties inégales: on les distingue par leurs numéros d'ordre.

(1) On indique les distances aux raies de Fraunhofer voisines en centièmes de la distance de ces raies. Ainsi, le symbole

$$D - 27 - E$$

représente une ligne située entre D et E aux $\frac{27}{100}$ de la distance $D\,E$ à partir de D.

M. Sorby représente l'intensité de l'aborption en une région déterminée par un symbole qu'il place soit entre deux chiffres consécutifs, soit au-dessous d'un des chiffres qui servent à numéroter les franges.

Lorsque, comme dans des recherches de chimie biologique, on n'a à sa disposition que de très-faibles quantités de liquide, on se sert d'un microscope armé d'un petit spectroscope à vision directe.

Représentation graphique des spectres d'absorption. — Le mode le plus parfait de représentation des observations spectrales consiste naturellement dans la reproduction fidèle et coloriée des spectres. Mais cette méthode est trop difficile, trop délicate et trop coûteuse pour être usuellement employée. On se contente donc d'habitude d'un simple dessin ombré, représentant sur un fond clair les bandes sombres avec leurs contours plus ou moins lavés.

Un mode de représentation plus commode et plus recommandable consiste à figurer l'absorption par une courbe dont les ordonnées sont proportionnelles au degré d'assombrissement, les abscisses désignant soit les distances qui séparent les raies de Fraunhofer, soit l'échelle particulière à l'instrument, soit l'échelle des longueurs d'onde.

Pour représenter à côté les uns des autres les spectres d'absorption pour des concentrations et pour des épaisseurs différentes, il suffit de tracer sur un même axe des abscisses, les courbes figuratives des absorptions correspondantes, en ayant soin d'inscrire les concentrations ou les épaisseurs.

Un mode de représentation différent a été indiqué par J. Müller. Il est spécialement propre à montrer la relation entre les variations successives des spectres d'absorption et les accroissements continus des concentrations.

Sur un axe pris pour abscisses, on inscrit successivement les

diverses couleurs spectrales, ou mieux les raies de Fraunhofer ou les longueurs d'onde; sur l'axe des ordonnées, on inscrit, en allant de haut en bas, les concentrations successives. Par les points ainsi obtenus sur l'axe des ordonnées, on tire des droites horizontales sur lesquelles on marque, en s'aidant des divisions tracées sur l'axe des abcisses, les limites des bandes d'absorption des divers spectres correspondant aux divers degrés de concentration.

Matières absorbantes et leurs spectres. — Nous donnons ci-après, d'abord la liste des substances accessibles à l'analyse spectrale, puis les représentations graphiques des principaux spectres d'absorption (1).

I. *Substances inorganiques.*

Dissolutions des sels de magnésium et d'aluminium (au moyen de la purpurine), d'erbium, didyme, fer, chrôme, manganèse, cobalt, nickel, uranium, cuivre, argent, or;

II. *Matières colorantes organiques.*

A. rouges : alizarine, purpurine, acide chrysophanique, acide rufigallique, murexide, cochenille, bois de campêche, tournesol, orcéine, bois de santal, orcanète, fuchsine, coralline, rouge de naphtaline, éosine, safranine.

B. jaunes : roucou, curcuma, sang-dragon, fluorescéine, bois-jaune, caramel, acide picrique, quercitrin, résine de gayac, gomme-gutte.

(1) Voir *Praktische spectranalyse*, von Dr Hermann, W. Vogel. Nordlingen, 1877.

C. vertes : picrate de méthylrosaniline, vert aldéhyde, vert à l'iode, chlorophille, sucs d'herbes.

D. bleues : indigo, bleu de Prusse, bleu d'aniline, cyanine, iodure d'amidon.

E. violettes : violet de méthyle.

III. Vin et substances employées pour le colorer; — bière et ses succédanés; — matières diverses, alimentaires ou médicamenteuses (moutarde, rhubarbe, fromage, beurre, safran, aloës, sirops de framboise, de mûres, de violettes, huile de belladone, sang (1).

(1) L'eau elle-même est colorée en couche épaisse. M. H. W. Vogel en a étudié le spectre dans la grotte bleue de Capri : le rouge manque complètement, le jaune est pâle, tandis que le vert, le bleu et l'indigo apparaissent clairs. Les lignes *E* et *b* se réunissent en une épaisse bande d'absorption.

A B C D E b F G

MnO^4K 1 : 4000

1 : 10000

MnO^4K^2 { a. 1 : 10000 ; b. 1 : 1000 — b, a

$UO^2(AzO^3)^2$, 1 : 5

$UO^2(OH)^2$ dissous dans HCl

Sels uraniques réd. par Zn + HCl

UCl^4, sol. conc.

$CoCl^2$, 1 : 20

$NiCl^2$, 1 : 20

$Co(OH)^2$ précipité

$NiCl^2$ dissous dans AzH^3, nH^2O

Alun de chrome violet { a. 1 : 100 ; b. conc. — b, a

Alun de chrome vert { a. 1 : 100 ; b. conc. — b, a

$Fe^2S^6Cy^6$ dans H^2O

— — $C^4H^{10}O$

Fe^2Cl^6 { a. 1 : 6 ; b. 1 : 3 — b, a

AzO dans sol. de $FeSO^4$

B C d D E b F G

Alizarine alc. . . . .

— — + AzH^3 . . . . . .

— aq. + AzH^3 . . . . . .

— — + KOH alc. . . . . .

Sulfanthraquinone + KOH alc. . . .

— + KOH aq. . . .

Purpurine alc. b. conc. . . . . .

— — + AzH^3 . . . . .

— — + KOH . . . .

— aq. . . . . . .

— — + AzH^4Cl. . . .

— — + Alun. b. conc. . .

Alizarinamide neutre . . . .

— + AzH^3 . .

Purpuramide neutre . . . .

— + BaO . . . .

Cochenille aq. . . . .

— alc. { a. conc. b. étend. . . . .

— aq. + AzO^3H . . . .

Déc. campêche { a. conc. b. étend. . . . .

— { + AzO^3H. a + AzH^3. b

Déc. étend. de fernambouc . . . .

— + AzH^3 . . .

Tournesol { a conc. b étend. . . . .

— acide { a. conc. b. étend. . . .

Ext. de sandal { a. conc. b. étend. c. tr. étend. . . . .

B C d D E b F G

Ext. de rac. d'orcanète, conc. ....
— étend. ...
— alcal.
Fuchsine étend. ......
Coralline alc ....
— aq. ....
Acide rosolique ....
Eosine alc. { a. conc. b. étend. ......
— { a. dans $C^5H^{12}O$ b acide ......
Safranine. a, conc. b. étend. ..
Rouge de naphtaline { a. conc. b. étend. ...
Teint. de curcuma { a. conc. b. étend. c. tr. étend. ....
alcaline ...
Sangdragon ....
Fluorescéine { a faiblᵗ conc. b. étend. ....
Ext. de bois jaune { a. conc. b. étend. c. ammoniacal ....
Picrate de methylrosaniline { a. conc. b. étend. ...
Chlorophylle alc. récente ...
— ancienne ...
— + HCl, trace, au début
— — { action complète
— + HCl en excès ...
— + KOH ....
huile de pavot ....
— jusquiame ....
Indigotine { a. conc. b. étend ....

B C D E b F G

Bleu d'aniline { a. aq. / b. alc. . . .

Cyanine alcoolique . . . .

Sp. de violettes, 2e d'épaiss. . . .

— — + AzO^3H . .

— — + AzH^3 . .

Violet de méthyle étend. . . :

Vin rouge, a, pur, b, étend. .

— + AzH^3 . . . .

Myrtille, mauve, sureau, . . cerise aigre, conc.

Cerise aigre conc + $C^4H^6O^6$ b.

Myrtille, a. . + $C^4H^6O^6$, b. . .

Sureau, a. + $C^4H^6O^6$, b . . . .

Mauve, a. + $C^4H^6O^6$, b. . . .

Cerise aigre + AzH^3 . . . .

Myrtille + AzH^3 . . . .

Sureau + AzH^3 . . . .

Mauve + AzH^3 . . .

Vin rouge + AzH^3 + myrtille . .

Sureau + alun . . .

Mauve + alun . . . .

Cerises douces . . . .

B C d D E b F G.

Extrait de raisin noir + AzH^3, a. conc. b étendu - - -

— + $CuSO^4$ - - -

Troëne - b + $C^4H^6O^6$ - - - -

— + alun {a. conc. / b. étend. - - -

— + AzH^3 - - - - -

Vin, fermenté avec troëne + AzH^3 - -

Framboise - - - - - -

— + AzH^3 - - - -

Sang dilué 40 fois - - - - -

— réduit - - -

— + AzH^4SH - - - -

— + CO - - - -

Hématine, sol. acide - -

— + KOH à chaud.

— à froid - - -

— + $(AzH^4)^2S$ - - -

II. Analyse quantitative.

L'application de l'analyse spectrale à des déterminations quantitatives a été faite par MM. Preyer (1), Henning (2), Sorby (3); M. Vierordt a érigé cette méthode en système (4).

La méthode de M. Preyer est d'une application restreinte; l'auteur s'en est servi notamment pour étudier le sang; M. Sorby en a fait usage pour déterminer l'âge du vin. Les méthodes de M. Henning et de M. Vierord sont beaucoup plus générales; la première exige qu'on ait sous la main un liquide de comparaison (solution normale); la seconde s'appuie sur la détermination du coefficient d'extinction déduite d'une mesure spectrophotométrique.

Procedé de M. Preyer. — On détermine une fois pour toutes la concentration *c* (nombre de grammes contenus dans 100 c.c., soit 0,8 d'après Preyer) d'une solution normale d'hémoglobine qui, placée, sous l'épaisseur de 1 c. m. devant la fente d'un appareil spectral éclairé par une source de lumière constante et située à une distance invariable, laisse apparaître le vert dans la région *b* du spectre (5).

(1) *Ann. der chem. u. ph.* 1866, CXIV, 192.

(2) *Pogg. ann.* CXLIX, 349.

(3) *Quart. journ. of. micros. sc. London*, 1869, 358.

(4) *Die Anwendung des spectral-apparates zur Photometrie der absorptions spectren. Tübingen* 1873. — *Quantitative spectralanalyse in ihrer anwendung auf Physiologie. physik, chemie und Technologie. Tübinge* 1876.

(5) Pour cela, on évapore sur l'acide sulfurique concentré un volume mesuré d'une solution d'hémoglobine cristallisée, on dessèche à 100° et on pèse.

Comme solution normale d'hémoglobine, on a proposé celle qui

On prend ensuite un volume déterminé v ($^1/_2{}^{cc}$) du sang à examiner, que l'on a préalablement agité au contact de l'air; on verse dans une cuve à faces parallèles intérieurement distantes de 1 c. m., et on observe au spectroscope, en diluant, au moyen d'une pipette divisée en $^1/_{100}$ de c. m. c. jusqu'à reproduction de la réaction spectrale de la liqueur normale. Soit u le volume d'eau ajouté. La concentration x en oxyhémoglobine du sang essayé sera

$$x = c\frac{v+u}{v}$$

L'approximation des résultats fournis par ce procédé a des bornes, car, d'une part, la position du vert dont l'apparition doit servir de limite à la dilution n'est pas rigoureusement déterminée dans le spectre; de l'antre la transparence pour le vert change avec l'intensité de la sonrce lumineuse et avec la largeur de la fente.

Procédé de M. Henning. — On dispose simultanément devant la fente d'un appareil spectral, une solution normale de la matière colorante et la solution à essayer de la même substance, puis on compare les deux spectres d'absorption, dont on produit l'égalité en variant, soit les dilutions, soit les épaisseurs.

On calcule alors les concentrations en se fondant sur ce qu'elles sont en raison inverse des épaisseurs qui produisent la même absorption, exemple:

La solution normale, de concentration c, examinée sous l'épaisseur e, produit la même absorption que la solution à essayer, de concentration x, sous l'épaisseur e':

$$\frac{x}{c} = \frac{e}{e'}, \text{ d'où } x = c\frac{e}{e'},$$

correspond juste au dédoublement, par l'interposition d'un trait lumineux, de la bande obscure, sans contours bien tranchés qui se montre d'abord dans le voisinage de D.

La solution normale de concentration c, a dû être étendue d'un volume v d'eau pour produire, sous la même épaisseur, la même absorption que la solution de concentration x; elle a donc maintenant la même concentration, d'où

$$x = c \frac{100}{100 + v}.$$

Pour faire varier l'épaisseur de la couche absorbante, on enferme le liquide dans des cuves prismatiques se mouvant en sens inverse comme les lames de quartz du saccharimètre de soleil, ou bien, ce qui est plus simple, on l'introduit dans un tube de verre fermé à sa base par une glace, et on y fait descendre plus ou moins un autre tube de plus petit diamètre terminé à sa partie inférieure comme le premier. Ce dernier dispositif exige que le rayon de lumière soit amené à être vertical à l'aide d'une glace.

Méthode de M. Vierordt.

Solution ne contenant qu'une seule substance colorante. — Il faut d'abord déterminer le coefficient d'absorption de la substance colorante considérée. Pour cela, on mesure au moyen des spectrophotomètres l'absorption qu'une dissolution de concentration exactement connue produit dans une région déterminée du spectre; de cette mesure on déduit le coefficient d'extinction en prenant le logarithme négatif de l'intensité lumineuse trouvée, ou plus simplement en ayant recours aux tables dressées par M. Vierordt : le quotient de la concentration par le coefficient d'extinction représente le coefficient d'absorption.

Cette constante étant connue une fois pour toutes pour une substance déterminée, on peut ensuite calculer la concen-

tration x d'une solution quelconque de la même substance au moyen de son coefficient d'extinction α par la relation

$$x = \alpha A.$$

La détermination de x se réduit donc à la détermination spectrophotométrique de α.

Solution contenant deux substances colorantes. — Connaissant les coefficients d'absorption A_1 et A'_1 A_2 et A'_2 de chacune des deux substances pour deux régions déterminées du spectre, on peut obtenir leurs proportions en mesurant l'absorption que produit leur mélange dans ces mêmes régions.

Une mesure spectrophotométrique donne en effet les intensités lumineuses J et J', après l'absorption, pour chacune des régions spectrales considérées et par suite les coefficients d'extinction correspondants α et α'. Or, on a

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_1' = \frac{x}{A_1} + \frac{y}{A_1'},$$

$$\alpha' = \alpha_2 + \alpha_2' = \frac{x}{A_2} + \frac{y}{A_2'},$$

x et y désignant les proportions relatives des substances colorantes mélangées;

D'où

$$x = \frac{A_1 A_2 (\alpha A_1' - \alpha' A_2')}{A_2 A_1' - A_1 A_2'}$$

$$y = \frac{A_1' A_2' (\alpha' A_2 - \alpha A_1)}{A_2 A_1' - A_1 A_2'}$$

Spectrophotomètres. — Je décrirai sommairement ces instruments, dont il n'est guère encore question dans les ouvrages de physique:

1° Dans le spectrophotomètre de Vierordt (1), pour avoir le

(1) *Pogg. ann.*, [5], XX, 172, 1870.

rapport des intensités de la lumière avant et après l'absorption, on détermine le rapport des largeurs des fentes qui produisent l'égalité de ces intensités.

Dans ce but, la fente d'un spectroscope ordinaire est divisée en deux moitiés indépendantes, dans chacune desquelles la largeur est réglée par une vis micrométrique qui en permet la mesure exacte.

Si, disposant le liquide absorbant au-devant de la demi-fente inférieure, on règle la largeur de celle-ci de manière à ce que des régions correspondantes des spectres continu et d'absorption juxtaposés présentent le même éclat, le rapport des largeurs des fentes sera précisément inverse de celui des intensités des radiations considérées avant et après l'absorption. Si, par exemple, les deux demi-fentes présentant d'abord la largeur 1, on a dû ensuite réduire à 0,4 la largeur de la demi-fente libre, l'intensité de la lumière transmise = 0,4 de la lumière incidente.

Pour arriver à ne considérer que des portions déterminées des spectres, on a disposé dans l'oculaire un curseur à fente qui permet d'intercepter les couleurs voisines.

La solution est examinée dans une cuve dont deux parois opposées, formées par des glaces à faces parallèles sont maintenues hermétiquement appliquées par des anneaux de caoutchouc et peuvent facilement être séparées pour le nettoyage.

La largeur de la cuve varie de 1 à 10^{cm} suivant la coloration du liquide.

On remplit la cuve à moitié et on élève la surface du liquide au niveau de la ligne de séparation des curseurs qui règlent la largeur des deux demi-fentes, ou bien, ce qui est préférable, on introduit dans la cuve une pièce massive de flintglas, nommée *corps de Schulz*, du nom de son inventeur, et on finit de remplir avec la solution. Celle-ci possède alors en haut une épaisseur plus grande qu'en bas de toute la largeur du corps

de Schulz (10mm), ce qui équivaut à l'interposition d'une colonne liquide de 10mm, mais ce qui présente l'avantage d'une surface de séparation beaucoup plus nette, tout en évitant une perte de lumière plus grande à travers une surface de séparation entre le verre et l'air qu'entre le verre et l'eau.

2° Dans le spectrophotomètre de M. Glahn (1), la rotation d'un nicol permet d'affaiblir dans un rapport connu l'éclat de l'un des deux spectres juxtaposés et d'obtenir ainsi l'égalité de deux plages contiguës. C'est un spectroscope à vision directe dans lequel la fente est partagée en son milieu par une lame transversale de laiton noirci large de 2mm et qui présente entre l'objectif du collimateur et le prisme dispersif un prisme de Rochon et un nicol mobile sur un cercle divisé.

Lorsqu'une lampe, placée dans l'axe du collimateur, éclaire la fente, la moitié supérieure reçoit la lumière directe, la moitié inférieure la lumière modifiée par absorption à travers la solution (2). Le prisme de Rochon dédoublant l'image de chacune des demi-fentes, donne quatre spectres polarisés deux à deux à angle droit. Pour une disposition convenable de l'appareil, le spectre inférieur de la demi-fente supérieure sera tangent au spectre supérieur de la demi-fente inférieure, et la rotation du nicol permettra de produire l'égalité d'intensité de deux plages monochromatiques adjacentes. Soient J l'intensité de la radiation λ du spectre inférieur de la demi-fente supérieure, J' celle de la même radiation dans le spectre supérieur de la

(1) *Ann. de Phys.* I, 353; 1877.

(2) On élève le ménisque qui limite la surface du liquide à la hauteur de la lame de laiton, afin d'éviter la dégradation de teintes qui se produirait en ce point.

demi-fente inférieure, α l'angle des sections principales des prismes de Rochon et de Nicol, on aura

$$I cos^2 \alpha = I' sin^2 \alpha$$

d'où

$$I' = I \, tang^2 \alpha.$$

Le zéro de la graduation correspond à la coïncidence des sections principales des prismes de Rochon et de Nicol.

Afin de bien apprécier l'identité des deux plages considérées on élimine toute lumière étrangère au moyen d'une fente formée de deux lames de laiton noirci mobiles dans le plan focal de la lunette, et dont on règle l'écartement de manière à n'admettre que les radiations à comparer.

3° Dans le spectrophotomètre de M. Trannin (1), la rotation d'un nicol produit la disparition des franges complémentaires dans deux faisceaux superposés d'égale intensité et polarisés à angle droit. Entre le collimateur, dont la fente est divisée en deux moitiés, et le prisme dispersif se trouvent successivement un prisme de Foucault, une lame de quartz parallèle à l'axe, un prisme de Wollaston et un nicol mobile sur un cercle divisé. Il en résulte un producteur des franges de Fizeau et Foucault. Le prisme de Wollaston, en même temps qu'il concourt à la production des franges donne deux images polarisées à angle droit de chacune des moitiés de la fente. Le prisme dispersif fournit ainsi quatre spectres polarisés deux à deux rectangulairement et où, par conséquent, les franges sont complémentaires. L'angle du prisme de Wollaston est choisi de telle sorte que le spectre extraordinaire de la demi-fente supérieure et le spectre ordinaire de la demi-fente inférieure se superposent partiellement au milieu du champ. Dans cette région commune, les franges doivent disparaître, si les deux spectres ont une intensité égale au point considéré. On produit cette égalité en tour-

(1) *Journ. de phys.*, V, 279; 1876.

nant plus ou moins le nicol : des rotations on déduit les intensités.

Comparaison des spectrophotomètres. — D'une manière générale, on peut reprocher à l'instrument de M. Vierordt de ne donner que des résultats approchés lorsque les intensités à comparer sont trop différentes; car il faut alors élargir beaucoup l'une des demi-fentes, le spectre correspondant devient de plus en plus impur par suite de la superposition de radiations de réfrangibilités différentes en un même point, et les deux régions à comparer ne peuvent plus être rendues identiques. Dans ce cas, M. Vierord fait usage de verres enfumés (1), qu'il dispose au-devant de la fente libre de manière à rendre peu différentes l'une de l'autre les intensités des deux spectres, et il obtient ensuite l'identité en variant légèrement la largeur des fentes.

Ajoutons que lorsque le milieu absorbant est liquide, cas qui nous intéresse ici spécialement, on peut se dispenser de l'emploi des verres enfumés en ayant recours à une dilution convenable.

Le spectrophotomètre de M. Glahn et le spectrophotomètre de M. Trannin permettent de réaliser l'égalité d'intensité lumineuse de deux radiations beaucoup plus sûrement que l'instrument de M. Vierordt.

L'appareil de M. Glahn permet de comparer les intensités avec une approximation qui est en moyenne de $\frac{1}{60}$, mais qui peut varier de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{100}$.

(1) M. Vierordt recommande l'emploi de cinq verres légèrement enfumés, dont chacun réduit à 0,5 de sa valeur l'intensité de la lumière incidente et que l'on superpose en nombre suffisant. -- Il va sans dire que l'on doit préalablement déterminer pour chacun de ces verres le coefficient d'extinction correspondant aux diverses radiations.

L'appareil de M. Trannin permet, d'après M. Wild, d'atteindre une approximation dix fois plus grande que le précédent ; mais il a l'inconvénient de fatiguer la rétine, à cause de la persistance des impressions lumineuses et d'exiger une grande attention, car l'œil voit souvent les franges après qu'elles ont disparu et ce n'est qu'après un moment de repos que l'on peut réellement s'assurer de leur disparition.

La sensibilité de l'œil, pour l'appréciation de l'égalité d'intensité, peut devenir très-grande, pourvu que les radiations à comparer soient de même réfrangibilité; mais elle n'est pas la même dans toutes les régions du spectre; suivant M. Trannin, elle est maximum dans la région du jaune, et elle va en diminuant vers les extrémités du spectre; l'intensité absolue des lumières à comparer a peu d'influence, mais il paraît exister pour chaque radiation une intensité qui correspond au maximum de précision.

La diminution notable de la sensibilité vers le violet est due : 1° à la dispersion considérable des radiations les plus réfrangibles par les prismes habituellement en usage dans les spectroscopes; 2° à la superposition, à la lumière régulièrement réfractée, d'une lumière diffuse engendrée par la fluorescence des prismes dispersifs et des lentilles.

Exactitude des dosages spectrophotométriques. — L'exactitude des dosages fournis par l'observation optique des solutions colorées, dépend de l'exactitude des coefficients d'extinction et, par conséquent, de l'exactitude des mesures spectrophotométriques qui permettent d'obtenir l'intensité de la lumière à sa sortie des milieux absorbants.

Supposons que , dans une mesure spectrophotométrique, on ait commis une erreur de 1 p. 100, qu'on ait trouvé, par exemple, 0,49 au lieu de 0,50 pour l'intensité de la radiation lumineuse après l'absorption, l'intensité de la radiation inci-

dente étant prise pour unité. Les tables de Vierordt donneront alors pour le coefficient d'extinction, 0,3098 au lieu de 0,30103, ou, approximativement, 0,31.

Soit, d'autre part, 0,25197 le coefficient d'absorption d'une solution d'alun de chrome, déduit comme moyenne d'un grand nombre d'observations et présentant, par suite, un degré élevé de certitude.

La concentration, déduite du coefficient d'extinction trouvé, sera 0,0784 ; déduite du coefficient réel d'extinction, elle serait 0,07584, ou, en rapportant à 100cc :

7,81 et 7,58,

une erreur de 1% dans la mesure de l'intensité lumineuse a donc pour conséquence une erreur de 0,23% dans la proportion de matière colorante. Or, comme les erreurs de $^1/_{70}$ ne sont pas rares dans les déterminations spectrophotométriques, il en résulte que la méthode optique à laquelle ces déterminations servent de base, ne permet pas d'atteindre le degré de précision des méthodes chimiques délicates.

Précautions à prendre dans les dosages spectrophotométriques. — Les cuves doivent être d'une propreté extrême, les liquides soigneusement filtrés et la double fente uniformément éclairée dans toute son étendue.

Il faut s'assurer que la solution ne contient pas simultanément deux substances capables d'exercer la même absorption.

Il importe en outre de ne pas perdre de vue que l'exactitude de la détermination du coefficient d'extinction diminue en même temps que le pouvoir absorbant de la liqueur. Par conséquent, en diluant une solution, on augmente l'erreur commise dans la mesure spectrophotométrique. Si l'on a affaire à des solutions trop étendues, on conserve aux mesures le même degré d'approximation en opérant sur des épaisseurs de 6 à 10 fois plus grandes, ce qui équivaut à des concentrations 6 à 10 fois

plus considérables; mais alors il faut tenir compte de la perte que la lumière éprouve en traversant l'eau pure.

La température elle-même n'est pas sans influence; suivant M. Feussner, le pouvoir absorbant des liquides croît en même temps qu'elle. Toutefois, vu la rapidité de l'observation, le voisinage de la source lumineuse ne gêne pas; on pourrait du reste, au besoin, interposer une couche d'eau.

Le mieux est d'opérer avec des concentrations ou avec des épaisseurs qui réduisent l'intensité lumineuse à $^1/_2$—$^1/_5$ de sa valeur primitive. Les milieux absorbants trop clairs ou trop sombres ne donnent pas une exactitude suffisante (1).

APPENDICE.

Colorimétrie.

La colorimétrie est la détermination de la richesse des teintures par l'examen de leur couleur. Ici, comme dans les procédés de MM. Proyer et Henning, on compare l'absorption produite par la liqueur essayée à l'absorption exercée par une solution normale de la même substance colorante; mais, au lieu de ne considérer que des radiations simples ou au moins des régions spectrales bien définies, on compare les intensités de la totalité des radiations transmises, sans dispersion préalable. On reçoit simultanément dans l'œil les radiations qui ont traversé la solution normale et celles qui ont traversé la solution soumise à l'essai et on fait varier, soit les épaisseurs traversées (colorimètres de Collardeau, de Duboscq, de Wolff), soit les dilutions (colorimètre de Houton-Labillardière), jusqu'à ce que

(1) *Spectralanalyse irdischer Stoffe*, von Dr Hermann, W. Vogel, Nordlingen, 1877.

les intensités des deux groupes de radiations transmises paraissent égales. On admet que les concentrations qui correspondent à cette égalité sont en raison inverse des épaisseurs ou des dilutions qui les produisent.

La méthode colorimétrique ne tenant pas compte de la complexité de la lumière, présente le grave défaut de comparer les intensités non de deux radiations simples, mais de deux groupes complexes de radiations.

Dosages colorimétriques. — Parmi les divers dosages auxquels la colorimétrie a été appliquée, nous citerons celui de la morphine dans l'opium (1) et celui de l'acide azoteux dans les eaux naturelles.

1° On fait bouillir 0,5 gr. d'opium en poudre avec 10^{cc} d'eau, on ajoute 3 gr. d'acétate de plomb, on laisse refroidir et on étend à 50^{cc} ; après agitation, on filtre, on précipite l'excès de plomb par l'acide sulfurique concentré et on filtre de nouveau.

D'autre part, on prend une solution contenant dans 100^{cc}, 0,1 gr. de morphine et 3 gr. d'acide sulfurique.

On introduit alors dans deux tubes gradués et semblables 10^{cc} de chacune des deux liqueurs ainsi préparées, on ajoute 5^{cc} de sulfate de carbone incolore, on agite fortement et on laisse reposer 10 minutes, puis on soumet à l'examen colorimétrique les deux solutions sulfocarboniques.

Si les deux colorations sont identiques, l'opium essayé contenait 10 p. 100 de morphine ; si elles sont différentes, la dilution nécessaire pour amener l'identité permet de calculer le titre cherché.

2° Dans deux éprouvettes profondes et semblables, placées sur une feuille de papier blanc, on introduit : dans l'une 100^{cc}

(1) Stein, *Archiv. der Pharm.*, CLXLVIII, 150 ; Mylius, *Pharmaceutical centralb.*, IX, 97 et X, 105.

de la solution nitreuse à essayer, dans l'autre 100^{cc} d'une solution nitrêuse normale contenant, sous ce volume, 0,001 gr. de Az^2O^3 (1). A chacun des deux liquides on ajoute 1^{cc} d'acide sulfurique contenant les deux tiers de son poids d'eau et 1^{cc} d'une solution à demi pour cent de phénylène diamine, on agite et on procède à l'examen colorimétrique.

(1) La liqueur nitreuse normale s'obtient en dissolvant dans l'eau 0,406 gr. d'azotite d'argent, précipitant par un excès de chlorure de sodium, portant à 1000^{cc} et laissant déposer.

CHAPITRE III.

APPLICATION ANALYTIQUE DES POUVOIRS ROTATOIRES.

Les formules

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{ld\frac{p}{100}} = \frac{\alpha}{l\frac{c}{100}}$$

permettent de calculer, dans les dissolutions de substances optiquement actives, soit la concentration c, soit le *procentgehalt* p (d ayant été préalablement déterminé); il suffit, dans ce but, connaissant la valeur exacte du coefficient $[\alpha]$ dans les conditions précises de l'expérience, de mesurer, ~~en se servant d'un des appareils précédemment décrits~~, la rotation α produite par une colonne de liquide contenue dans un tube de longueur connue l.

On a

$$c = dp = \frac{100\,\alpha}{l\,[\alpha]} \qquad (a)$$

$$p = \frac{c}{d} = \frac{100\,\alpha}{ld\,[\alpha]} \qquad (b)$$

Dans l'application de la formule *(a)* au dosage optique des solutions qui contiennent des substances actives, le seul facteur dont la connaissance exacte présente des difficultés est le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$. Nous avons vu de combien d'influences diverses dépend la valeur actuelle de ce coefficient; or, le degré d'exactitude des résultats numériques de son emploi analytique est en proportion de son propre degré d'exactitude.

Si les pouvoirs rotatoires spécifiques, rapportés à des radiations de réfrangibilité déterminées, étaient des constantes, aucune méthode de dosage des substances actives ne serait à la fois plus élégante et plus sûre que la méthode optique fondée sur leur connaissance. Il n'en est malheureusement pas ainsi ; le milieu exerce une influence plus ou moins sensible, et cette circonstance impose des limites au champ d'application de cette ingénieuse méthode.

Je vais d'abord traiter quelques cas simples, dans lesquels l'influence du milieu, et par conséquent la valeur actuelle de [α] étant connue, l'analyse optique acquiert son maximum de certitude. C'est ce qui se présente notamment pour les solutions aqueuses de saccharose, de sucre interverti, de dextrose, de galactose, de maltose, pour les solutions alcooliques de camphre, etc.

I. Solutions simples.

Saccharose. — La polarisation circulaire a reçu son application technique la plus importante dans la détermination de la teneur en sucre des sirops et autres liqueurs sucrées.

Les appareils imaginés en vue de cette application ont été spécialement désignés sous le nom de saccharimètres. Ils présentent deux genres de graduations : l'une *polarimétrique*, indiquant les angles de rotation, l'autre *saccharimétrique*, donnant les épaisseurs de quartz compensatrices.

I. *Dosage polarimétrique de la saccharose.* — Lorsque la liqueur sucrée ne contient que de la saccharose, sans autre substance active, le dosage est d'une simplicité extrême, surtout si elle est transparente et pas trop fortement colorée.

Si on opère avec la lumière du sodium et avec un tube de

2^{dm} de longueur, 1° de rotation du plan de polarisation correspond à la concentration 0,75, c'est-à-dire, à 0,75 gr. de saccharose dans 100^{cc} de solution; car on a:

$$1 = 66,41 \times 2 \times \frac{c}{100}$$

d'où

$$c = \frac{1}{1,3282} = 0,753.$$

Si donc une liqueur saccharine du genre de celle que nous avons supposée produit une rotation de α degrés, c'est que sa concentration est (1)

$$c = \alpha \times 0,75$$

et son procentgehalt

$$p = \frac{\alpha \times 0,75}{d}$$

Si la liqueur renferme, outre la saccharose, d'autres substances actives, la détermination du sucre de canne est encore possible, grâce à son inversion par les acides. Soit, par exemple, une solution qui contienne à la fois de la saccharose et de la dextrose. On détermine d'abord la rotation totale a, puis on procède à l'inversion : à 100^{cc} de liqueur on ajoute 10^{cc} d'acide chlorhydrique pur et fumant; on maintient le mélange pendant 15 minutes dans un bain-marie à la température de 68°, on refroidit alors rapidement et on filtre, s'il y a lieu. Ensuite on détermine la nouvelle rotation a', que l'on multiplie par 1,1 afin de tenir compte de la dilution produite par l'acide chlorhydrique (2).

(1) Si la liqueur était trouble ou fortement colorée, on devrait préalablement la clarifier et la décolorer : à 100^{cc} on ajouterait 10^{cc} de sous-acétate de plomb, on agiterait vivement, on filtrerait et on procéderait à l'observation ; mais alors, pour tenir compte de la dilution produite par l'addition du sous-acétate de plomb, il faudrait multiplier par $\frac{11}{10}$ ou 1,1 la rotation obtenue.

(2) Il suffit d'observer, après l'inversion, dans un tube de $2,2^{dc}$ pour n'avoir pas à faire subir de correction au nombre obtenu.

Maintenant, tandis qu'une solution de sucre de canne, dans un tube de 2^{dm} de longueur, exerce vers la droite une rotation de 1° pour chaque 0,75 de gramme, dans 100^{ce} de liqueur, elle fournit, après l'inversion, une solution de sucre interverti, de concentration de 1,053 (1) fois plus forte, qui pour chaque $0,75 \times 1,053$ au 0,78975 de gramme, dans 100^{ce} de liqueur, exerce vers la gauche une rotation

$$\alpha_{D} = (27,85 - 0,3191\, t) \times 2 \times \frac{0,79}{100} = (27,85 - 0,3191\, t)\, 0,0158.$$

L'inversion produit donc pour 0,75 de gramme de saccharose, une différence de rotation de

$$1 + (27,85 - 0.3191\, t)\, 0,0158.$$

D'après cela, la somme algébrique des rotations avant et après l'inversion étant

$$(a + 1, 1\, a')$$

la concentration de la liqueur en sucre de canne, c'est-à-dire le nombre de grammes de sucre de canne contenu dans 100^{cc} de solution sera exprimé par

$$\frac{0,75}{1 + (27,85 - 0.3191\, t),\, 0,0158}(a + 1, 1\, a')$$

Si, au lieu de se servir de la flamme du sodium, on opère avec la teinte sensible, les coefficients numériques changent. En effet, les pouvoirs rotatoires spécifiques correspondant à la teinte sensible sont :

pour le sucre de canne :

$$+ 73°,8$$

pour le sucre interverti :

$$- (32°,472 - 0°,\, 368\, t).$$

(1) Ce nombre représente le rapport $\frac{360}{342}$ du double du poids moléculaire de la glucose au poids moléculaire de la saccharose.

La concentration qui, pour le sucre de canne, produit sur le plan de polarisation du rayon jaune moyen une déviation de 1° se déduit donc de l'expression

$$1 = 73,8 \times 2 \times \frac{c}{100} = 1,476\, c$$

d'où

$$c = \frac{1}{1,476} = 0.6775.$$

Cette quantité de sucre de canne correspond à une quantité de sucre interverti égale à

$$0,6775 \times 1,053 = 0,713$$

laquelle, dans 100^{cc} de solution, à la température t, produit une déviation à gauche exprimée par

$$\alpha_i = (32,472 - 0,368\, t) \times 2 \times \frac{0,713}{100} = (32,472 \quad 0,368\, t)\ 0,0143.$$

Par conséquent, si

$$(a_1 + 1,1\, a_1')$$

représente la somme algébrique des rotations avant et après l'inversion, pour la teinte sensible, la concentration en saccharose de la solution primitive sera exprimée par

$$\frac{0,68}{1 + (32,472 - 0,368\, t).\ 0,0143}\ (a_1 + 1,1\, a_1').$$

Exemple: supposons que, opérant à la température de 15° et avec la lumière du sodium, on ait trouvé:
avant l'inversion: $a = 15$ (à droite),
après l'inversion: $a' = \ 2$ (à gauche);
la richesse en saccharose était, pour 100^{cc} de solution:

$$\frac{0,75}{1 + (27,85 - 0,3191\, t)\ 0,0158}\ (15 + 2,2) = \frac{0,75}{1,36}\ .17,2 = 9,3675 \text{ gr.}$$

Si, à côté du sucre de canne, il n'y avait pas eu de dextrose dans la liqueur, la rotation de 15° vers la droite aurait indiqué une concentration de 11,28 gr.

$$c = \frac{100 \times 15}{2 \times 66,41} = 11,277.$$

II. *Dosage saccharimétrique du sucre de canne.* — D'après les dernières mesures de M. V. Lang (1), une plaque de quartz perpendiculaire à l'axe, sous l'épaisseur de 1^{mm} à la température de 15°, dévie le plan de polarisation de la lumière du sodium de

$$21°,7075 \text{ ou } 21°42'27''.$$

La concentration c d'une solution aqueuse de saccharose pure, capable de produire la même déviation, sous une épaisseur de 2^{dm}, est

$$c = \frac{2170,75}{2 \times 66,41} = 16,344 \text{ gr.}$$

$0,01^{mm}$ de quartz, c'est-à-dire 1 degré saccharimétrique compense donc une solution de saccharose de concentration 0,16344 observée dans un tube de 2^{dm}, et si une solution aqueuse de sucre de canne, de titre inconnu, exige, pour sa compensation $\frac{n}{100}$ de $m.\ m.$ de quartz, c'est-à-dire marque n degrés saccharimétriques, sa concentration sera :

$$n \times 0,16344.$$

Le saccharimètre de soleil est construit pour donner immédiatement n, c'est-à-dire les degrés saccharimétriques. Les autres saccharimètres, au contraire, sont disposés pour indiquer directement α, c'est-à-dire les degrés polarimétriques.

(1) Wien, *Acad. Ber.* LXXIV, 209.

Il est du reste facile de passer des degrés polarimétriques aux degrés saccharimétriques, et *vice versa*, au moyen de la relation :

$$n = \frac{100}{21,7075} \alpha_D = 4,607 \alpha_D$$

Dans les appareils de MM. Wild, Cornu et Laurent, on trouve souvent à la fois, la graduation polarimétrique et la graduation saccharimétrique. Un double vernier se meut au devant d'elles, donnant, d'un côté la minute, de l'autre le centième de millimètre de quartz.

Si la liqueur sucrée, outre la saccharose, renferme d'autres substances actives, sur les propriétés optiques desquelles les acides dilués soient sans action, on doit intervertir et observer de nouveau, en tenant compte de la dilution produite par l'addition de $^1/_{10}$ d'acide chlorhydrique.

Le raisonnement suivant permet alors d'établir la formule qui donne la concentration.

16,344 gr. de saccharose pure dissous dans assez d'eau distillée pour que la solution occupe 100^{cc} donnent, l'observation étant faite à travers un tube long de 2^{dm}, 21,71 degrés polarimétriques et 100 degrés saccharimétriques ;

L'inversion de 16,344 gr. de saccharose donne $16,344 \times 1,053 = 17,21$ gr. de sucre interverti ;

Une solution de sucre interverti, de concentration 17,21, observée à travers un tube de 2^{dm}, à la température t, donne une déviation, pour la lumière du sodium, exprimée par

$$\alpha_D = (27,85 - 0,3191\ t) \times 2 \times \frac{17,21}{100}$$

$$= (27,85 - 0,3191\ t) \times 0,5442$$

$$= 9,58597 - 0,1098\ t.$$

et marque, par conséquent

$$\frac{100}{21,71}\,(9,586 - 0,1098\ t)$$

degrés saccharimétriques.

L'inversion produit donc, dans une solution de saccharose de concentration 16, 344 une différence qui, exprimée en degrés saccharimétriques, est égale à

$$100 + \frac{100}{21,71}\,(9,586 - 0,1098\ t)$$

Par conséquent, la concentration x en saccharose d'une liqueur pour laquelle la différence entre la lecture saccharimétrique avant l'inversion et la lecture saccharimétrique (corrigée) après l'inversion est S, aura pour expression :

$$x = 0,16344.\ \frac{21,71,\ S}{21,71 + (9,586 - 0,1098\ t)}$$

$$= 0,16344\,\frac{21,\ 71,\ S}{31,34 - 0.1098\ t}$$

laquelle peut se mettre sous la forme :

$$x = 0,16344\ \frac{197,7.\ S}{285,4 - t}$$

On peut, au lieu de faire usage de cette formule, recourir aux tables de Clerget (1). Ces tables sont construites pour des concentrations comprises entre 0,164 et 21,421 et pour des températures variant par degré de + 10° à + 35°. Elles comportent des erreurs qui peuvent aller jusqu'à 0,4 p. 100.

(1) *Ann. chim. phys.* [3], XXVI, 201.

Dextrose. — D'après les mesures de M. Tollens, une solution de glucose, de concentration 10, a pour pouvoir rotatoire spécifique

$$[\alpha]_D = 48°,12 ;$$

En calculant d'après ce nombre, on trouve que 1° polarimétrique correspond à la concentration de 1,039 et 1° saccharimétrique à la concentration 0,2256

Si donc une solution glucosique dont la concentration ne diffère pas trop de 10 marque $\alpha°$ au polarimètre ou $n°$ au saccharimètre, sa concentration c sera :

$$c = 1,039\ \alpha = 0,2256\ n.$$

Si on avait affaire à des solutions glucosiques de concentrations trop différentes de 10, il faudrait remplacer le nombre 48,12 par un nombre plus approprié, déduit de la formule d'interpolation de M. Tollens, et en déduire le coefficient polarimétrique et le coefficient saccharimétrique qui s'adaptent le mieux aux conditions de l'expérience.

Si on opérait avec la teinte sensible, en employant toujours un tube de 2^{dm} de longueur, la concentration correspondante à $\alpha_1°$ polarimétrique serait

$$0,89\alpha_1$$

Lactose. — Pour les solutions de lactose de concentration 5, d'après la formule d'interpolation donnée par M. O. Hesse,

$$[\alpha]_D = 52°,9.$$

D'où, pour la concentration d'une solution pas trop différente, marquant $\alpha°$ polarimétriques et $n°$ saccharimétriques

$$c = 0,945\ \alpha = 0,2052\ n$$

Galactose et maltose. — Les pouvoirs rotatoires des solutions de galactose et de maltose étant reliées, d'après M. Meissl, au procentgehalt p et à la température t par une expression de la forme

$$(\alpha)_D = A - Bp - ct,$$

on a, pour calculer le procentgehalt d'une solution qui, sous une épaisseur de 2^{dm} marque α° polarimétriques, la formule :

$$p = \frac{100\,\alpha}{2\,d\,(A - Bp - ct)},$$

d'où

$$p = \frac{A - ct}{2B} + \sqrt{\left(\frac{A - ct}{2B}\right)^2 - \frac{50\,\alpha}{dB}}$$

pour la galactose :

$$A - ct = 83,883 - 0,209\,t,$$
$$B = 0,0785$$

pour la maltose :

$$A - ct = 140,375 - 0,095\,t.$$
$$B = 0,01837.$$

Camphre. — Les solutions alcooliques de concentration voisine de 10 ont pour pouvoir rotatoire spécifique

$$[\alpha]_D = 53$$

on en déduit l'expression

$$c = 0.943\,\alpha = 0,2048\,n$$

pour la concentration d'une solution qui ne soit pas dans des conditions trop différentes.

Substances actives mélangées. — Lorsqu'une solution renferme plusieurs substances actives, la rotation totale exercée

sur le plan de polarisation de la lumière est égale à la somme algébrique des rotations individuelles.

On peut tirer parti de ce fait pour la détermination des proportions relatives des éléments qui constituent un mélange.

Soit, par exemple, un mélange de glucose et de lévulose. On en fait une dissolution de concentration C et on observe la rotation a dans un tube de longueur l. Si c et c' représentent alors les concentrations individuelles de la dextrose et de la lévulose, on a, pour déterminer ces deux inconnues, les équations

$$c + c' = C.$$
$$([\alpha]\, c - [\alpha]' c')\, \frac{l}{100} = a;$$

il suffit de remplacer $[\alpha]$ et $[\alpha]'$ par les valeurs qui leur conviennent dans les conditions même de l'expérience.

II. Solutions complexes.

Nous venons de raisonner sur des cas pour ainsi dire théoriques, c'est-à-dire, sur des dissolutions simples dans lesquelles tous les éléments de la formule qui permet de calculer la concentration étaient exactement connus.

Dans la pratique, ces cas ne se présentent guère; on a affaire soit à des substances solides (sucres bruts), soit à des liquides naturels (jus sucrés, urines diabétiques, lait, etc.), et il faut d'abord, avant de procéder à l'examen optique, préparer des liqueurs qui se rapprochent le plus possible des solutions théoriques. Dans tous les cas, il importe de tenir compte des éléments perturbateurs.

Nous allons indiquer comment on procède dans les principaux cas.

Analyse des sucres bruts. — On dissont à froid 16,344 gr. de sucre dans 50 à 60^{cc} d'eau, on ajoute, si la teinte l'exige, 2 à 3^{cc} d'une solution concentrée de sous-acétate de plomb qui précipite presque complètement les principes colorants et les matières organiques, on étend à 100^{cc}, on filtre rapidement et on observe à l'instant, afin de ne pas donner à la liqueur le temps de se troubler par l'action de l'anhydride carbonique de l'air sur le sous-acétate de plomb.

S'il y a d'autres substances actives, il faut observer de nouveau après inversion; s'il n'y a que de la saccharose et des substances inactives, le degré saccharimétrique lu d'abord donne immédiatement le titre, c'est-à-dire la quantité de sucre cristallisable dans 100 parties de la matière primitive.

Analyse des betteraves. — On soumet à la presse 200 gr. de pulpe de betterave préparée à la râpe; on ajoute au jus $\frac{1}{10}$ de son volume de sous-acétate de plomb et on procède à l'examen optique. Avant d'observer de nouveau, après l'inversion, on sépare par le filtre le précipité de chlorure de plomb qui a pu résulter de l'action de l'acide sur le léger excès de sous-acétate de plomb.

Pour avoir la teneur des betteraves en sucre, on admet qu'elles donnent 5°/₀ de tourteau, et on multiplie par $^{19}/_{20}$ le chiffre obtenu pour le jus.

Analyse des cannes à sucre. — On forme un échantillon moyen de 200 gr. avec des tranches de cannes coupées au couteau. On en exprime le jus et on continue comme plus haut, sauf que la défécation se fait souvent de préférence avec la colle de poisson et l'alcool.

Analyse des mélasses. — On dissout 49,032 gr. de mélasse

dans assez d'eau pour que la solution occupe 300 ^{cc}. On filtre à travers un tube de verre garni à sa partie inférieure d'une double virole retenant un feutre de laine sur lequel on a placé un tampon de coton cardé, puis 80^{cc} de noir animal en grains fins. Les premiers 80^{cc} filtrés sont mis à part, leur action étant faussée par l'action initiale du noir. La liqueur qui continue à passer, et qui conserve au contraire son titre primitif, est reversée 10 ou 12 fois sur le noir afin d'obtenir le maximum de décoloration. Lorsque l'égouttage s'arrête, on verse les 80^{cc} mis d'abord en réserve, afin d'obtenir par déplacement une partie de la liqueur qui imbibe le charbon, soit environ 40^{cc}. Cette partie étant réunie au produit de la filtration principale, on a 200^{cc} d'une solution de titre régulier. Cette solution à peine colorée en jaune clair, devient rouge par l'acidulation, ce qui rend impossible la seconde épreuve après inversion ; pour empêcher cet effet, on ajoute à la liqueur $\frac{1}{10}$ de son volume de sous-acétate de plomb, et on filtre de nouveau sur le noir, en employant seulement 60^{cc} de celui-ci, et séparant, comme à la première filtration, un volume de liquide égal au sien. On procède alors, comme à l'ordinaire, à deux observations, l'une avant, l'autre après inversion.

Influence de certaines substances étrangères

1° *Substances minérales.* — Dans les dosages de saccharose, il importe, au besoin, de tenir compte de la diminution que le pouvoir rotatoire de ce sucre peut éprouver par la présence de certaines matières minérales. Le tableau suivant, dû à M. H. Pellet, indique les quantités de sucre dissimulées par

1 gramme de chacune des substances inscrites dans la première colonne:

	Solution renfermant	
	17,3 % de sucre	5,4 % de sucre
Carbonate de sodium	0,132	0,040
Phosphate de sodium cristallisé	0,036	0,016
Soude	0,450	0,14
Ammoniaque	0,085	0,073
Carbonate ammonique	0,067	0,040
Potasse	0,50	0,17
Carbonate de potassium	0,065	0,044
Chaux	1,00	0,9
Baryte	0,43	0,19

On peut annuler l'action des alcalis et des carbonates neutres alcalins en les transformant, par un courant de gaz carbonique en bicarbonates qui sont sans influence optique sur le sucre.

Quant à la chaux, dont l'action est considérable, et qui se reconnaît en faisant passer dans la solution un courant d'anhydride carbonique, on peut la précipiter par l'oxalate d'ammonium, dont l'influence optique sur le sucre est également nulle.

2° *Asparagine.* — La présence de l'asparagine dans les jus et dans les mélasses de betteraves et de cannes rend trop élevé le titre saccharimétrique déduit de l'observation optique.

La proportion d'asparagine, dans les betteraves, peut s'élever jusqu'à 2 ou 3 % du poids des racines (Dubrunfaut) et l'écart qui en résulte pour le titre saccharimétrique est susceptible d'atteindre 0,7 gr. pour 100cc.

MM. Champion et Pellet détruisent l'influence de l'asparagine en ajoutant au jus 10 p. 100 de son volume d'acide acétique

à 8°, et ils dosent ce principe en prenant les degrés polarimétriques

du jus normal a,

du jus additionné de 2 gr. d'asparagine, a',

du jus additionné de 10 p. 100 d'acide acétique à 8°, a''

et posant la proportion :

$$\frac{a' - a}{2} = \frac{a - a''}{x},$$

d'où

$$x = 2\,\frac{a - a''}{a' - a}$$

Dosage de la lactose dans le lait. — Le lait, chauffé à 50°, est additionné de quelques gouttes d'acide acétique et filtré ; 1000 gr. de lait donnent ainsi, d'après Poggiale, environ 920 gr. de petit-lait.

On ajoute au petit-lait une petite quantité d'acétate de plomb, on filtre et on procède à l'observation optique.

Dosage de la glucose dans les urines. — Dans la plupart des cas, il suffit de filtrer l'urine pour la rendre tout à fait claire et pouvoir l'examiner directement au polarimètre. S'il n'en est pas ainsi, on la décolore par le noir animal, ou bien on la traite par $\frac{1}{10}$ de son volume de sous-acétate de plomb et on filtre.

Si l'urine est albumineuse, on en fait bouillir 100^{cc} dans un ballon, après avoir ajouté avec précaution un peu d'acide acétique ; on filtre dans une éprouvette graduée, on lave avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide filtré occupe de nouveau exactement le volume primitif, on laisse refroidir et on procède à l'examen polarimétrique.

Dosage de l'albumine dans les urines. — Il faut que l'albu-

mine ne soit pas en quantité trop faible, que l'urine n'ait pas une couleur trop foncée et qu'elle puisse être obtenue suffisamment transparente. Lorsque la filtration ne suffit pas, on réussit souvent, sans modifier le pouvoir rotatoire de l'albumine, à détruire le trouble en ajoutant une goutte d'acide acétique ou quelques gouttes d'une dissolution de carbonate de soude et filtrant ensuite ; quelquefois, cependant, la clarification n'est pas possible (Hoppe-Seyler).

Dosage des acides biliaires. — Le dosage optique des acides biliaires est possible, d'après M. Hoppe-Seyler, du moins approximativement, bien que, même dans l'ictère très-grave, il ne passe jamais dans l'urine que de très-petites quantités de ces corps.

On précipite 400 ou 600^{cc} au moins d'urine ictérique par du sous-acétate de plomb et un peu d'ammoniaque; on lave le précipité avec un peu d'eau, on le fait bouillir avec de l'alcool et on filtre bouillant. Au liquide alcoolique filtré on ajoute quelques gouttes de carbonate sodique, on évapore à sec et on épuise le résidu par de l'alcool absolu à l'ébullition. On enlève ainsi les sels de sodium des acides biliaires. On décolore au besoin la solution alcoolique par le noir animal, on réduit à un volume suffisamment faible et connu, puis on procède à l'examen.

On calcule comme si on n'avait affaire qu'à de l'acide cholique; la différence entre le pouvoir rotatoire du cholate et du glycocholate de sodium est, en effet, si faible, que l'erreur ainsi commise rentre dans les limites des erreurs d'observation.

Appréciation du rendement alcoolique d'un jus de raisin. — M. Bouchardat s'est servi de la méthode polarimétrique pour déduire la richesse alcoolique des vins, de la richesse saccharique des jus de raisin qui les fournissent. Il éliminait l'acide

tartrique par le sous-acétate de plomb et terminait la décoloration par le noir animal. Il opérait toujours à 15° afin de ne pas avoir à tenir compte de la variabilité du pouvoir rotatoire du sucre de raisin avec la température. Par deux séries de dosages effectuées parallèlement avec le polarimètre et avec l'alcoomètre, il est arrivé à cette conclusion qu'une déviation polarimétrique de 2°, sous une épaisseur de 5 décimètres avec la teinte sensible, correspondait à 1 p. 100 d'alcool.

Essai approximatif de l'opium.— On épuise par l'eau 20 gr. d'opium mélangés avec 9 gr. de chaux éteinte; on filtre, on ajoute 2cc d'acide chlorhydrique concentré et on porte à 100cc. La liqueur ne contient d'alcaloïdes actifs que la morphine, la codéine et la thébaine, car la narcotine n'a pas été dissoute et la papavérine, à l'état de chlorhydrate, n'a pas d'action, suivant M. Hess, sur la lumière polarisée. Si l'opium examiné contenait, comme le type indiqué par MM. Smith, pour cent.

10,000 gr. de morphine,
0,300 » codéine,
0,150 » thébaine;

la rotation produite par chacun de ces alcaloïdes, déduite des nombres donnés par M. Hesse, serait

5° 15
0°162
0°083

en négligeant l'action des deux derniers alcaloïdes, on en déduit que 2°,57 polarimétrique correspondent au titre de 10 %. En partant de ce chiffre, si le liquide observé marque $\alpha°$ polarimétrique, on en conclut que l'opium essayé est au titre de

$$\frac{\alpha}{0,257}$$

Ce dosage de la morphine n'est qu'approximatif, à cause de l'incertitude sur la valeur exacte des pouvoirs rotatoires spécifiques des alcaloïdes dans les conditions de l'expérience; encore faut-il que l'opium essayé ne renferme pas d'autres substances actives en quantité appréciable.

Essai des vins gallisés. — Un vin gallisé par du sucre de fécule donne une déviation à droite supérieure à 1°.

Si la coloration du liquide ne permet pas l'examen direct, on chasse l'alcool par évaporation, on rétablit le volume initial en ajoutant de l'eau et on décolore par le noir animal.

Si l'essai reste douteux, on évapore, suivant les indications de M. Neubauer, 250^{cc} de vin, jusqu'à cristallisation des sels; on ajoute une petite quantité d'eau, on décolore par le noir animal et on réduit à consistance sirupeuse. On broye le résidu avec une quantité suffisante d'alcool à 0,90 qui précipite la matière dextrogyre la plus abondante dans le vin naturel; on sépare l'alcool du précipité visqueux ou pulvérulent, on évapore au $^1/_4$, et on agite avec 4 à 6 volumes d'éther, qui détermine la précipitation des substances actives non fermentescibles du sucre de fécule: il se forme bientôt deux couches; l'inférieure aqueuse renferme les principes dextrogyres. On l'étend d'eau, on la chauffe légèrement, on la décolore par le noir animal, on la porte à un volume connu et on l'examine au polarimètre; on doit trouver une déviation nulle ou très-faible si le vin était naturel, une déviation à droite relativement considérable si le vin était gallisé avec le sucre de fécule

M. Ch. Girard s'est servi du procédé polarimétrique de Neubauer pour reconnaître la présence d'une piquette de raisins secs dans un vin: on ramène préalablement au $\frac{1}{10}$ du volume et on observe dans un tube de 2 décimètres; les piquettes seules donnent une déviation à gauche de 1°,4 à 1°,7 pour la

lumière du sodium; elles communiquent au vin un pouvoi lévogyre.

Essai des essences douées du pouvoir rotatoire. — Il suffit d'observer dans un tube de longueur déterminée et de comparer la rotation trouvée avec la rotation calculée au moyen de la formule

$$\alpha = [\alpha] \, l \, d$$

$[\alpha]$ étant supposé préalablement connu.

Les essences étant des mélanges de principes divers, les uns actifs, les autres inactifs, dont les proportions relatives sont sujettes à variation et dont la composition chimique peut, d'ailleurs, se modifier pendant la conservation, la notion du pouvoir rotatoire spécifique perd ici beaucoup de son importance et l'essai qui en découle n'est rien moins que certain.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre II.

Chapitre III.

Chapitre IV.

Chapitre V.

DEUXIÈME PARTIE.

APPLICATION DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES LIQUIDES A L'ANALYSE.

Chapitre I.

Chapitre II.

Chapitre III.

